

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of:

Shimizu et al.

Application No. 10/071,624

Filed: February 8, 2002

For: HEAT-RESISTANT COMPOSITION



Art Unit: ~~1755~~ 1714

COPY OF PAPERS  
ORIGINALLY FILED

Examiner: ~~Unassigned~~

Sanders

CLAIM OF PRIORITY

Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

Dear Sir:

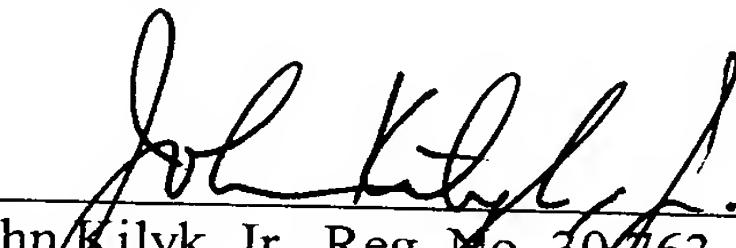
In accordance with the provisions of 35 USC 119, Applicants claim the priority of the application or the applications (if more than one application is set out below):

Application No. 2001-034161, filed in Japan on February 9, 2001.

Certified copies of the above-listed priority documents are enclosed.

Respectfully submitted,

RECEIVED  
MAR 27 2002  
TC 1700

  
John Kilyk, Jr., Reg. No. 30763  
One of the Attorneys for Applicant(s)  
LEYDIG, VOIT & MAYER, LTD.  
Two Prudential Plaza, Suite 4900  
180 North Stetson  
Chicago, Illinois 60601-6780  
telephone: (312) 616-5600  
facsimile: (312) 616-5700

Date: March 15, 2002

CERTIFICATE OF MAILING

I hereby certify that this CLAIM OF PRIORITY (along with any documents referred to as being attached or enclosed) is being deposited with the United States Postal Service on the date shown below with sufficient postage as first class mail in an envelope addressed to: Commissioner for Patents, Washington, D.C. 20231.

Date: March 15, 2002

Priority Claim (Rev. 07/10/2001)





日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

COPY OF PAPERS  
ORIGINALLY FILED

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 2月 9日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-034161

[ST.10/C]:

[JP2001-034161]

出 願 人

Applicant(s):

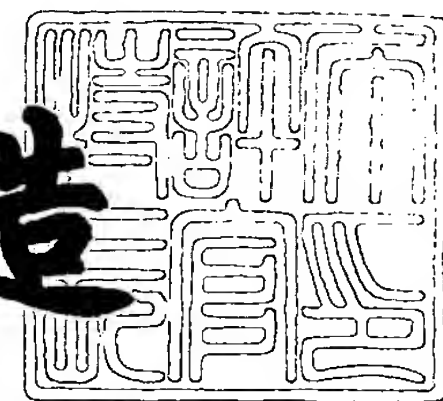
東洋紡績株式会社  
大塚化学株式会社

RECEIVED  
MAR 27 2002  
TC 1700

2002年 2月 8日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2002-3005601

【書類名】 特許願

【整理番号】 1002246

【提出日】 平成13年 2月 9日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08L 23/08

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社  
総合研究所内

【氏名】 清水 敏之

【発明者】

【住所又は居所】 徳島県徳島市川内町加賀須野 4 6 3 大塚化学株式会社  
徳島研究所内

【氏名】 多田 祐二

【特許出願人】

【識別番号】 000003160

【住所又は居所】 大阪市北区堂島浜二丁目 2 番 8 号

【氏名又は名称】 東洋紡績株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 000206901

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区大手通 3 丁目 2 番 2 7 号

【氏名又は名称】 大塚化学株式会社

【代理人】

【識別番号】 100064746

【弁理士】

【氏名又は名称】 深見 久郎

【選任した代理人】

【識別番号】 100085132

【弁理士】

【氏名又は名称】 森田 俊雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100083703

【弁理士】

【氏名又は名称】 仲村 義平

【選任した代理人】

【識別番号】 100091409

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊藤 英彦

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008693

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 耐熱性組成物

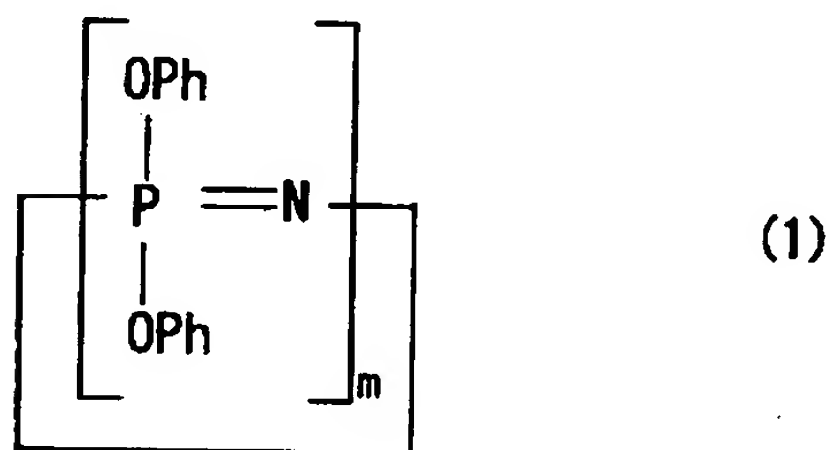
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 溶剤可溶性のポリイミド系樹脂（A）と下記ホスファゼン化合物（B）とを含有する耐熱性組成物であって、

前記ホスファゼン化合物（B）は、

下記の化学式（1）で表される環状フェノキシホスファゼン化合物（B 1）、

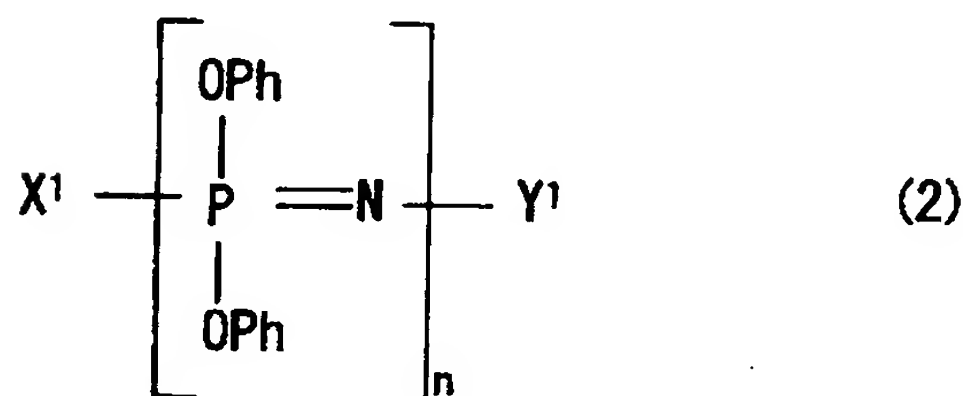
【化 1】



《式中 m は 3 ～ 2 5 の整数を示す。Ph はフェニル基を示す。》

もしくは、下記の化学式（2）で表される鎖状フェノキシホスファゼン化合物（B 2）、

【化 2】

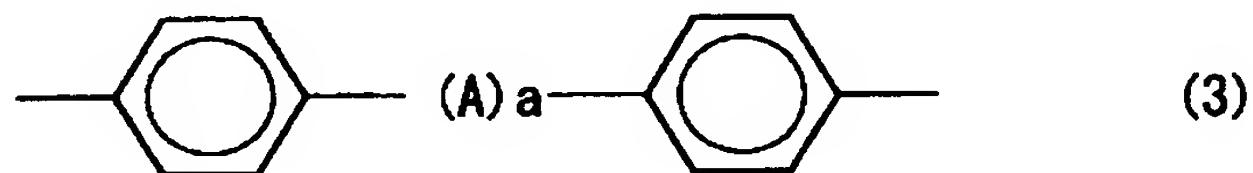


《式中  $\text{X}^1$  は基  $-\text{N}=\text{P}(\text{OPh})_3$  または基  $-\text{N}=\text{P}(\text{O})(\text{OPh})$  を示し、 $\text{Y}^1$  は基  $-\text{P}(\text{OPh})_4$  または基  $-\text{P}(\text{O})(\text{OPh})_2$  を示す。n は 3 ～ 1 0, 0 0 の整数を示す。Ph は前記に同じ。》

もしくは、前記環状フェノキシホスファゼン化合物（B 1）または前記鎖状フェノキシホスファゼン化合物（B 2）のうち少なくともいずれか一方を含むホスファゼン化合物に対して、o-フェニレン基、m-フェニレン基、p-フェニレ

ン基もしくは化学式 (3)

【化 3】



《式中 A は  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{S}-$  または  $-\text{O}-$  を示す。a は 0 または 1 を示す。》で表されるビスフェニレン基のうち少なくともいずれか一つを含む架橋基により架橋されてなる架橋フェノキシホスファゼン化合物において

前記架橋基はホスファゼン化合物のフェニル基が脱離した 2 個の酸素原子間に介在し、

かつ、フェニル基の含有割合が、前記環状フェノキシホスファゼン化合物 (B 1) または前記鎖状フェノキシホスファゼン化合物 (B 2) のうち少なくともいずれか一方を含むホスファゼン化合物中の全フェニル基の総数を基準に 50 ~ 99.9% であって、

かつ、分子内にフリーの水酸基を有しない、

架橋フェノキシホスファゼン化合物 (B 3)、

のうち少なくともいずれか一つを含むホスファゼン化合物 (B) である、

耐熱性組成物。

【請求項 2】 前記ポリイミド系樹脂 (A) が、脂肪族化合物成分、脂環族化合物成分、もしくは、ビスフェノール化合物のアルキレンオキサイド付加物成分、のうち少なくとも一種から選ばれる溶剤溶解性付与成分を含み、低沸点溶剤を含む溶剤に可溶であるポリイミド系樹脂であることを特徴とする請求項 1 記載の耐熱性組成物。

【請求項 3】 エポキシ化合物、アクリル化合物、もしくは、イソシアネート化合物のうち少なくとも 1 種から選ばれる反応性化合物 (C) を含有する、請求項 1 記載の耐熱性組成物。

【請求項 4】 前記ポリイミド樹脂 (A) がポリアミドイミド樹脂であり、かつ、前記反応性化合物 (C) がエポキシ化合物であることを特徴とする請求項

1～3のいずれかに記載の耐熱性組成物。

【請求項5】 前記ポリイミド樹脂（A）がポリエステルイミド樹脂であり、かつ、前記反応性化合物（C）がエポキシ化合物であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の耐熱性組成物。

【請求項6】 前記ポリイミド樹脂（A）がポリエーテルイミド樹脂であり、かつ、前記反応性化合物（C）がエポキシ化合物であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の耐熱性組成物。

【請求項7】 請求項1～6のいずれかに記載の耐熱性組成物を用いてなるプリント配線板用接着剤。

【請求項8】 請求項1～6のいずれかに記載の耐熱性組成物を用いてなるプリント配線板用接着剤シート。

【請求項9】 請求項1～6のいずれかに記載の耐熱性組成物を用いてなる多層プリント配線板。

【請求項10】 請求項1～6のいずれかに記載の耐熱性組成物を用いてなるプリント配線板用封止剤。

【請求項11】 請求項1～6のいずれかに記載の耐熱性組成物を用いてなるプリント配線板用絶縁性回路保護膜。

【請求項12】 請求項1～6のいずれかに記載の耐熱性組成物を用いてなる回路保護剤。

【請求項13】 請求項1～6のいずれかに記載の耐熱性組成物を用いてなるカバーレイフィルム。

【請求項14】 請求項1～6のいずれかに記載の耐熱性組成物を用いてなるカバーインク。

【請求項15】 請求項1～6のいずれかに記載の耐熱性組成物を用いてなるプリント配線板用基板。

【請求項16】 請求項1～6のいずれかに記載の耐熱性組成物を用いてなる金属張り積層板。

【請求項17】 請求項1～6のいずれかに記載の耐熱性組成物を用いてなるプリント配線板用導電ペースト。



## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【産業上の利用分野】

本発明は、接着剤、コーティング剤、インクとして有用な、難燃性に優れた耐熱性組成物などに関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

溶剤可溶型ポリイミドは、その優れた耐熱性から、耐熱性コーティング材、耐熱性接着材として利用されており、電子部品やプリント配線板などの製造には欠かせない材料となっている。

## 【0003】

しかしながら、溶剤可溶型ポリイミドの実際の使用にあたっては幾つかの問題がある。具体的には、低沸点溶剤への溶解性の改善、耐熱性向上などが必要となっている。

## 【0004】

低沸点溶剤への溶解性改善については、通常の溶剤可溶型ポリイミドはN-メチル-2-ピロリドンやスルホランなどにしか溶解せず、これらの溶剤はいずれも高沸点溶剤であるためコーティング時の溶剤除去にあたっては高温での乾燥が必要となる。これについては、乾燥時の樹脂の劣化を抑制するために窒素雰囲気下での乾燥が必要になるなど、工業的には不利な点が多く、また溶剤が残存している状態での使用は吸湿の原因となり、特性低下などの問題を引き起こす原因となる。

## 【0005】

耐熱性向上については、上記の溶剤可溶型ポリイミドは、一般には既にイミド化を完了した熱可塑性のものであるが、これらの熱可塑性のものではガラス転移温度 ( $T_g$ ) 以上の領域において急激に熱変形が起こりやすくなるため、使用されるポリイミドの  $T_g$  は、要求される耐熱性よりも十分に高いことが必要となり、より耐熱性が高い材料の必要性が高くなっている。

## 【0006】



上記の問題を解決する方法として、幾つかのものが公知の技術として知られている。低沸点溶剤への溶解性改善については、たとえば、乾燥条件をより温和なものとするためには、脂環族成分や脂肪族成分をポリイミド系樹脂に導入することで低沸点溶剤への溶解性を付与することが一般的である。しかしながら、この方法ではポリイミド系樹脂の持つ耐熱性や難燃性が低下する問題がある。また、耐熱性向上については、より高度の耐熱性付与のために、より剛直な成分を用いることが必要となる。しかしながら、これにより溶剤溶解性は低下するため、前者の課題である低沸点溶剤への溶解性改善と両立させることが困難である。また、エポキシ樹脂などの架橋成分を用いて耐熱性を改善する場合もあるが、架橋成分そのものが燃焼しやすく、ポリイミド系樹脂組成物としての難燃性が低下する。そのため、ポリイミド系樹脂は、現状の難燃性を維持しつつ、低沸点溶剤への溶解性改善と耐熱性向上を両立させるためには、難燃剤の併用が必須となっていた。

#### 【 0 0 0 7 】

その難燃剤に関しては、従来、リン酸エステルなどのリン化合物や水酸化アルミニウムなどの無機系水酸化物が知られている。リン酸エステルなどの化合物については、一般に融点および沸点が低く、またポリイミド系樹脂との相溶性も低いため、難燃剤のブリードアウトによるポリイミド系樹脂の接着性低下の原因となる。さらに高温時の接着性においてはリン化合物が液化または気化し、特に高温時および高温処理後の接着性を低下させたり、フクレなどの原因となるなどが知られている。また、無機系水酸化物については、十分な難燃性を付与するためには耐熱性組成物に対して大量に配合する必要があり、接着性、屈曲性、吸湿性などの各種特性の低下が問題となっていた。

#### 【 0 0 0 8 】

以上のように、低沸点溶剤への溶解性、耐熱性、難燃性、接着性、力学特性を併せ持つハロゲンフリーのポリイミド系の耐熱性組成物については十分なものが得られていないのが現状である。

#### 【 0 0 0 9 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上述の問題を解決するものであり、低沸点溶剤への溶解性、耐熱性、難燃性、接着性、力学特性を併せ持つハロゲンフリーのポリイミド系の耐熱性組成物を提供するものである。

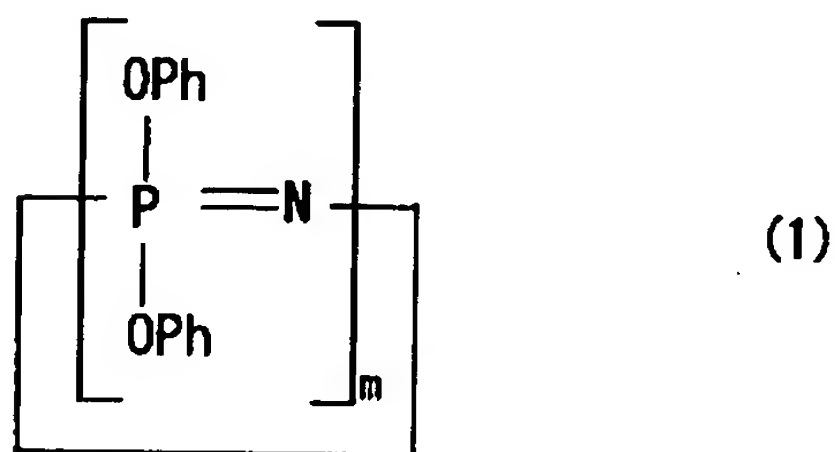
【 0 0 1 0 】

【課題を解決するための手段】

本発明に係る耐熱性組成物は、請求項 1 記載のように、溶剤可溶性のポリイミド系樹脂 (A) と下記ホスファゼン化合物 (B) とを含有する耐熱性組成物であって、前記ホスファゼン化合物 (B) は、下記の化学式 (1) で表される環状フェノキシホスファゼン化合物 (B 1) 、

【 0 0 1 1 】

【化 4 】



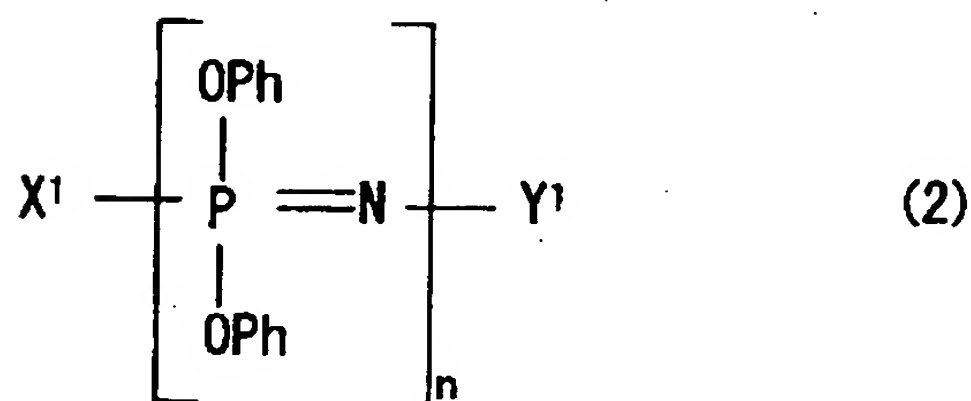
【 0 0 1 2 】

《式中 m は 3 ～ 2 5 の整数を示す。Ph はフェニル基を示す。》

もしくは、下記の化学式 (2) で表される鎖状フェノキシホスファゼン化合物 (B 2) 、

【 0 0 1 3 】

【化 5 】



【 0 0 1 4 】

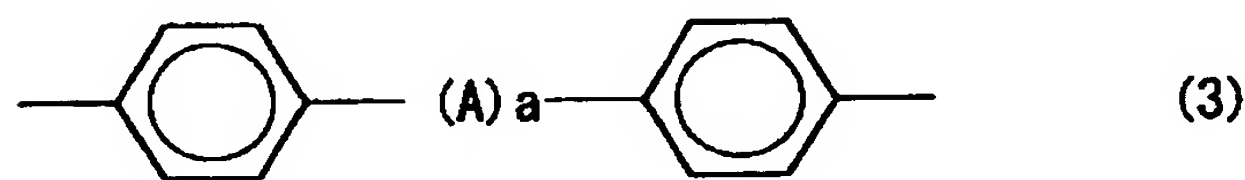
《式中 X<sup>1</sup> は基 -N=P(OPh)<sub>3</sub> または基 -N=P(O)OPh を示し、Y<sup>1</sup>

は基-P (OPh)<sub>4</sub>または基-P (O) (OPh)<sub>2</sub>を示す。nは3~10, 000の整数を示す。Phは前記に同じ。》

もしくは、前記環状フェノキシホスファゼン化合物 (B1) または前記鎖状フェノキシホスファゼン化合物 (B2) のうち少なくともいずれか一方を含むホスファゼン化合物に対して、o-フェニレン基、m-フェニレン基、p-フェニレン基もしくは化学式 (3)

【0015】

【化6】



【0016】

《式中Aは-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -SO<sub>2</sub>-, -S-または-O-を示す。aは0または1を示す。》で表されるビスフェニレン基のうち少なくともいずれか一つを含む架橋基により架橋されてなる架橋フェノキシホスファゼン化合物において、前記架橋基はホスファゼン化合物のフェニル基が脱離した2個の酸素原子間に介在し、かつ、フェニル基の含有割合が、前記環状フェノキシホスファゼン化合物 (B1) または前記鎖状フェノキシホスファゼン化合物 (B2) のうち少なくともいずれか一方を含むホスファゼン化合物中の全フェニル基の総数を基準に50~99.9%であって、かつ、分子内にフリーの水酸基を有しない、架橋フェノキシホスファゼン化合物 (B3)、のうち少なくともいずれか一つを含むホスファゼン化合物 (B) である、耐熱性組成物である。

【0017】

また、本発明に係る耐熱性組成物は、請求項2記載のように、請求項1記載の発明において、前記ポリイミド系樹脂 (A) が、脂肪族化合物成分、脂環族化合物成分、もしくは、ビスフェノール化合物のアルキレンオキサイド付加物成分、のうち少なくとも一種から選ばれる溶剤溶解性付与成分を含み、低沸点溶剤を含む溶剤に可溶であるポリイミド系樹脂であることを特徴とする耐熱性組成物である。

## 【 0 0 1 8 】

また、本発明に係る耐熱性組成物は、請求項 3 記載のように、請求項 1 記載の発明において、エポキシ化合物、アクリル化合物、もしくは、イソシアネート化合物のうち少なくとも 1 種から選ばれる反応性化合物 (C) を含有する、耐熱性組成物である。

## 【 0 0 1 9 】

また、本発明に係る耐熱性組成物は、請求項 4 記載のように、請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の発明において、前記ポリイミド樹脂 (A) がポリアミドイミド樹脂であり、かつ、前記反応性化合物 (C) がエポキシ化合物であることを特徴とする耐熱性組成物である。

## 【 0 0 2 0 】

また、本発明に係る耐熱性組成物は、請求項 5 記載のように、請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の発明において、前記ポリイミド樹脂 (A) がポリエステルイミド樹脂であり、かつ、前記反応性化合物 (C) がエポキシ化合物であることを特徴とする耐熱性組成物である。

## 【 0 0 2 1 】

また、本発明に係る耐熱性組成物は、請求項 6 記載のように、請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の発明において、前記ポリイミド樹脂 (A) がポリエーテルイミド樹脂であり、かつ、前記反応性化合物 (C) がエポキシ化合物であることを特徴とする耐熱性組成物である。

## 【 0 0 2 2 】

また、本発明に係るプリント配線板用接着剤は、請求項 7 記載のように、請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の耐熱性組成物を用いてなるプリント配線板用接着剤である。

## 【 0 0 2 3 】

また、本発明に係るプリント配線板用接着剤シートは、請求項 8 記載のように、請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の耐熱性組成物を用いてなるプリント配線板用接着剤シートである。

## 【 0 0 2 4 】

また、本発明に係る多層プリント配線板は、請求項 9 記載のように、請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の耐熱性組成物を用いてなる多層プリント配線板である。

【 0 0 2 5 】

また、本発明に係るプリント配線板用封止剤は、請求項 1 0 記載のように、請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の耐熱性組成物を用いてなるプリント配線板用封止剤である。

【 0 0 2 6 】

また、本発明に係るプリント配線板用絶縁性回路保護膜は、請求項 1 1 記載のように、請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の耐熱性組成物を用いてなるプリント配線板用絶縁性回路保護膜である。

【 0 0 2 7 】

また、本発明に係る回路保護剤は、請求項 1 2 記載のように、請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の耐熱性組成物を用いてなる回路保護剤である。

【 0 0 2 8 】

また、本発明に係るカバーレイフィルムは、請求項 1 3 記載のように、請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の耐熱性組成物を用いてなるカバーレイフィルムである。

【 0 0 2 9 】

また、本発明に係るカバーインクは、請求項 1 4 記載のように、請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の耐熱性組成物を用いてなるカバーインクである。

【 0 0 3 0 】

また、本発明に係るプリント配線板用基板は、請求項 1 5 記載のように、請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の耐熱性組成物を用いてなるプリント配線板用基板である。

【 0 0 3 1 】

また、本発明に係る金属張り積層板は、請求項 1 6 記載のように、請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の耐熱性組成物を用いてなる金属張り積層板である。

【 0 0 3 2 】

また、本発明に係るプリント配線板用導電ペーストは、請求項 1 7 記載のよう

に、請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の耐熱性組成物を用いてなるプリント配線板用導電ペーストである。

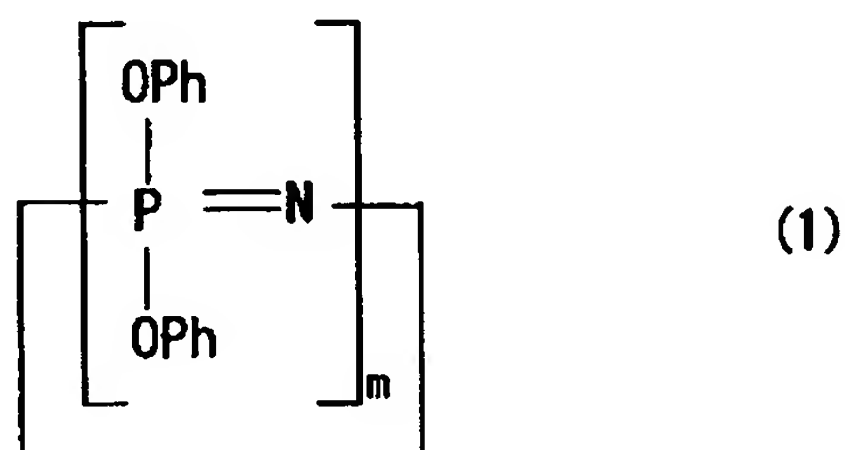
【 0 0 3 3 】

【発明の実施の形態】

本発明者は、鋭意研究の末、溶剤可溶性のポリイミド系樹脂（A）と下記ホスファゼン化合物（B）とを含有する耐熱性組成物であって、前記ホスファゼン化合物（B）は、下記の化学式（1）で表される環状フェノキシホスファゼン化合物（B 1）、

【 0 0 3 4 】

【化 7】



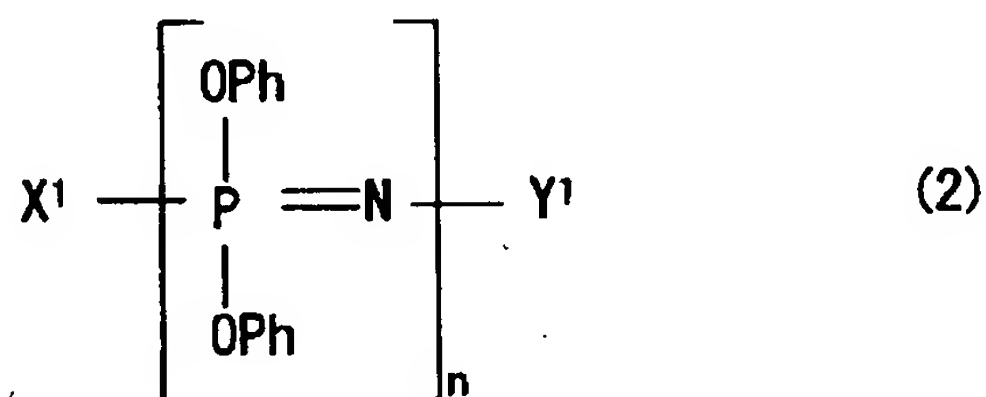
【 0 0 3 5 】

《式中 m は 3 ～ 2 5 の整数を示す。Ph はフェニル基を示す。》

もしくは、下記の化学式（2）で表される鎖状フェノキシホスファゼン化合物（B 2）、

【 0 0 3 6 】

【化 8】



【 0 0 3 7 】

《式中  $\text{X}^1$  は基  $-\text{N}=\text{P}(\text{OPh})_3$  または基  $-\text{N}=\text{P}(\text{O})\text{OPh}$  を示し、 $\text{Y}^1$  は基  $-\text{P}(\text{OPh})_4$  または基  $-\text{P}(\text{O})(\text{OPh})_2$  を示す。n は 3 ～ 10, 0

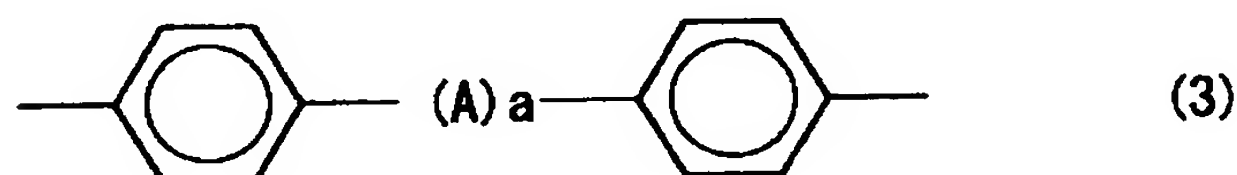


0 0 の整数を示す。P h は前記に同じ。》

もしくは、前記環状フェノキシホスファゼン化合物 (B 1) または前記鎖状フェノキシホスファゼン化合物 (B 2) のうち少なくともいずれか一方を含むホスファゼン化合物に対して、o-フェニレン基、m-フェニレン基、p-フェニレン基もしくは化学式 (3)

【0 0 3 8】

【化 9】



【0 0 3 9】

《式中Aは $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{S}-$ または $-\text{O}-$ を示す。aは0または1を示す。》で表されるビスフェニレン基のうち少なくともいずれか一つを含む架橋基により架橋されてなる架橋フェノキシホスファゼン化合物において、前記架橋基はホスファゼン化合物のフェニル基が脱離した2個の酸素原子間に介在し、かつ、フェニル基の含有割合が、前記架橋フェノキシホスファゼン化合物中の全フェニル基の総数を基準に50～99.9%であって、かつ、分子内にフリーの水酸基を有しない、架橋フェノキシホスファゼン化合物 (B 3)、のうち少なくともいずれか一つを含むホスファゼン化合物 (B) である、耐熱性組成物が、溶剤溶解性、耐熱性、難燃性、接着性のバランス化が可能となることを新見として得、その新見に基づいて本発明を完成させた。

【0 0 4 0】

ここで、「フェニル基の含有割合が、上記環状ホスファゼン化合物 (B 1) または鎖状フェノキシホスファゼン化合物 (B 2) のうち少なくともいずれか一方を含むホスファゼン化合物中の全フェニル基の総数を基準に50～99.9%である架橋フェノキシホスファゼン化合物 (B 3)」とは、上記環状ホスファゼン化合物 (B 1) または鎖状フェノキシホスファゼン化合物 (B 2) のうち少なくともいずれか一方を含むホスファゼン化合物のフェニル基が脱離して2個の酸素原子間に該架橋基が介在することによって、架橋フェノキシホスファゼン化合物



(B 3) 中のフェニル基の含有割合は、上記環状ホスファゼン化合物 (B 1) または鎖状フェノキシホスファゼン化合物 (B 2) のうち少なくともいずれか一方を含むホスファゼン化合物中の全フェニル基の総数を基準に、50～99.9%であることを意味する。非架橋フェノキシホスファゼン化合物を架橋することによって、架橋フェノキシホスファゼン化合物中のフェニル基は非架橋フェノキシホスファゼン化合物に比べ、減少する。

#### 【0041】

ホスファゼン化合物のポリイミド系樹脂に対する高い難燃性付与効果については従来から知られていた。しかしながら、従来から存在するプロポキシ化ホスファゼンなどは液状であるため、高温で処理を行った後の接着性が大幅に低下し、特に金属板で挟んで使用されるような接着剤として用いた場合には、フクレや剥離の原因となる。

#### 【0042】

##### (ポリイミド系樹脂)

本発明に係る耐熱性組成物におけるポリイミド系樹脂 (A) は、樹脂骨格に繰り返し単位としてイミド環を有する樹脂を指し、ポリイミドの他に、ポリアミドイミド、ポリエステルイミド、ポリエーテルイミド、マレイミドなどが例示できる。

#### 【0043】

本発明のポリイミド系樹脂 (A) は、イソシアネート法または酸クロライド法などの通常の方法で酸成分とアミン成分とを反応させて製造することができる。イソシアネート法の場合、用いることができる有機溶剤はたとえば、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、N、N-ジエチルアセトアミド、N、N-ジメチルメトキシアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ヘキサメチルホスファミドなどのアミド系有機溶剤、N-メチルカプロラクタムなどのラクタム系有機溶剤、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、テトラメチル尿素などの尿素系有機溶剤、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ビス(2-メトキシエチル)エタン、ビス[2-(2-メトキシエトキシ)エタン]などの炭化水素系有機溶剤、ビス(2-メトキシエチル)エーテル、ビス[2-

(2-メトキシエトキシ) エチル] エーテル、1, 3-ジオキサン、1, 4-ジオキサン、テトラヒドロフラン、ジグライムなどのエーテル系有機溶剤、 $\gamma$ -ブチロラクトンなどのエステル系有機溶剤、ピリジン、ピコリンなどのピリジン系有機溶剤、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホン、スルホランなどの硫黄系有機溶剤、ニトロメタン、ニトロエタン、ニトロベンゼンなどのニトロ系有機溶剤、アセトニトリルなどのニトリル系有機溶剤などが挙げられるが、これらに限定されるものではない、また、上記有機溶剤は単独でもあるいは2種以上の混合系でも用いることができる。

## 【0044】

反応温度は通常50～220℃が好ましい。また、反応は無触媒でも行えるが、イソシアネートと活性水素化合物の反応に対する触媒、たとえば、3級アミン類、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物、あるいはコバルト、チタニウム、錫、亜鉛などの金属、半金属化合物などの存在下に行っても良い。

## 【0045】

ポリイミド系樹脂のうち、ポリアミドイミド、ポリエステルイミドを得るに際しては、酸成分として、無水トリメリット酸を用いることが必須である。

## 【0046】

無水トリメリット酸の他に共重合することができる酸成分としては、たとえば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、ドデカンジオン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、マレイン酸、マレイン酸無水物、イタコン酸、イタコン酸無水物、ダイマー酸、水添ダイマー酸などの脂肪族あるいは脂環族ジカルボン酸や、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルメタン-4, 4'-ジカルボン酸、ジフェニルエーテル-4, 4'-ジカルボン酸、ビス[(4-カルボキシ)フタルイミド]-4, 4'-ジフェニルエーテル、ビス[(4-カルボキシ)フタルイミド]-a, a'-メタキシレン、5-ヒドロキシイソフタル酸などの芳香族ジカルボン酸、ブタン-1, 2, 4-トリカルボン酸、ナフタレン-1, 2, 4-トリカルボン酸およびこれらの酸無水物、ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ベンゼン-1, 2, 3, 4-テトラカルボン酸、ビフェニルテトラカルボン酸、ナフタレンテ

トラカルボン酸、ペリレン-3、4、9、10-テトラカルボン酸、エチレングリコールビス（アンヒドロトリメリテート）、プロピレングリコールビス（アンヒドロトリメリテート）、3、3'、4、4'-オキシジフタル酸などのテトラカルボン酸およびこれらの二無水物が挙げられる。これらは単独あるいは2種以上の混合物として用いることができる。

## 【0047】

ジアミン成分としては、たとえば、4，4'-ジアミノジフェニルメタン、4，4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、1，4-ビス（4-アミノフェノキシ）ベンゼン、1，3-ビス（4-アミノフェノキシ）ベンゼン、1，3-ビス（3-アミノフェノキシ）ベンゼン、2，2-ビス〔4-（4-アミノフェノキシ）フェニル〕ヘキサフルオロプロパン、1，4-ビス（4-アミノフェノキシ）ジフェニルエーテル、1，3-ビス（4-アミノフェノキシ）ジフェニルエーテル、1，3-ビス（3-アミノフェノキシ）ジフェニルエーテル、1，4-ビス（4-アミノフェノキシ）ジフェニルプロパン、1，3-ビス（4-アミノフェノキシ）ジフェニルプロパン、1，3-ビス（3-アミノフェノキシ）ジフェニルプロパン、ビス〔4-（4-アミノフェノキシ）フェニル〕スルホン、ビス〔4-（3-アミノフェノキシ）フェニル〕スルホン、ビス〔4-（2-アミノフェノキシ）フェニル〕スルホン、3，3'-ジアミノジフェニルスルホン、4，4'-ジアミノジフェニルスルホン、4，4'-〔1，3-フェニレンビス（1-メチルエチリデン）〕ビスアニリン、4，4'-〔1，4-フェニレンビス（1-メチルエチリデン）〕ビスアニリン、3，3'-〔1，4-フェニレンビス（1-メチルエチリデン）〕ビスアニリン、1，3-ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、1，4-ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、オキシジアニリン、m-キシリレンジアミン、p-キシリレンジアミン、ヘキサフルオロイソプロピリデンジアミン、1，4-ナフタレンジアミン、1，5-ナフタレンジアミン、2，6-ナフタレンジアミン、2，7-ナフタレンジアミン、2，2'-ビス（4-アミノフェニル）ヘキサフルオロプロパン、4，4'-ジアミノジフェニルエーテル、3，4'-ジアミノジフェニルエーテル、4，4'-ジアミノベンゾフェノン、シソホロン

ジアミン、ヘキサメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、5-アミノ-1-(4'-アミノフェニル)-1,3,3'-トリメチルインダン、イソプロピリレンジアニリン、3,3'-ジアミノベンゾフェノン、4,4'-ジアミノジシクロヘキシル、1,4'-ジアミノシクロヘキシル、o-トリジン、2,4-トリレンジアミン、2,6-トリレンジアミン、4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド、3,3'-ジアミノジフェニルスルフィド、6-アミノ-1-(4'-アミノフェニル)-1,3,3'-トリメチルインダン、あるいはそれに対応するジイソシアネートを単独あるいは2種以上の混合物として重合することができる。本発明においては、溶剤溶解性と耐熱性の面で、イソホロンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジアミノジシクロヘキシルメタンおよびそれらに対応するイソシアネートを用いることが好ましい。

## 【0048】

さらに、上記の化合物以外にも、アミノ安息香酸、ヒドロキシ安息香酸、ビスフェノール類などのアルキレンオキサイド付加物、リン原子含有ポリオール、リン原子含有ジカルボン酸などの二官能性化合物も使用可能である。これらは反応性や密着性、難燃性を付与する目的で使用される。これらの成分は、本発明で用いるポリイミド系樹脂の特性を低下させることのない範囲内で使用されるが、通常、全ジアミン成分に対して50モル%以下であり、好ましくは30モル%以下である。

## 【0049】

本発明に係る耐熱性組成物の分子量最適値は各組成および用途によって異なるが、通常は、N-メチル-2-ピロリドン中、30℃での対数粘度の値にして0.1~2.5(デシリットル/グラム)の範囲にあることが好ましい。

## 【0050】

また、上記のポリイミド系樹脂(A)は、溶剤中での重合のほかに、溶融状態での重合も可能である。特に、ポリエーテルイミド、ポリエステルイミドに関しては、芳香族アミド結合を含まないためアミド結合部の分岐の可能性が無く、溶融重合に適している。溶融重合法に関しては、ポリエステルイミドの場合はジア

ミンと多価カルボン酸より得られるイミド環含有化合物をポリエステルに共重合する方法により得ることができる。ポリエステルへの共重合化については、イミド環含有ジカルボン酸またはグリコールを通常のカルボン酸成分、グリコール成分のうちの一成分として用いて、公知の方法を用いて重合を行うことで共重合化が可能である。用いることのできるカルボン酸成分、グリコール成分、重合触媒、重合条件としては公知のものが使用できる。

## 【 0 0 5 1 】

本発明に係る耐熱性組成物において用いられるポリイミド系樹脂（A）としては、脂肪族化合物成分、脂環族化合物成分、ビスフェノール化合物のアルキレンオキサイド付加物成分の少なくとも一種から選ばれる溶剤溶解性付与成分を含み、低沸点溶剤を含む溶剤に可溶であることが好ましい。

## 【 0 0 5 2 】

脂肪族化合物成分および脂環族化合物成分については、前述の脂肪族カルボン酸、脂環族カルボン酸、脂肪族イソシアネート、脂環族イソシアネートのうちから少なくとも一種以上が選ばれるが、耐熱性、溶剤溶解性、難燃性のバランスを取るために、炭素数 4 以下の成分を含まないことが必要であり、望ましくは、炭素数 6 以下の成分、さらに望ましくは炭素数 8 以下の成分を含まないことが好ましい。

## 【 0 0 5 3 】

この理由については、たとえば、炭素数 4 の脂肪族ジカルボン酸と炭素数 20 の脂肪族ジカルボン酸を用いる場合を例に挙げて説明すると、同量の脂肪族ジカルボン酸を芳香族ポリイミドに共重合した場合、炭素数 20 のものから炭素数 4 のものに変更することで難燃性の高い芳香族ポリイミドユニットの平均連鎖長は、5 分の 1 になる。難燃性の高い芳香族ポリイミドユニットの平均連鎖長が短くなると燃焼時に炭化しにくくなるため、難燃剤添加による難燃性付与効果が小さくなる。よって、炭素数 6 以下の成分を含まないことが好ましい。好適なものとして、ダイマー酸、水添ダイマー酸、イソホロンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジアミノジシクロヘキシルメタンおよびそれらに対応するイソシアネートなどが挙げられる。



## 【0054】

また、ビスフェノール化合物のアルキレンオキサイド付加物については、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、ビスフェノールなどのエチレンオキサイド付加物やプロピレンオキサイド付加物などが挙げられる。アルキレンオキサイド付加量については特に限定されないが、熱安定性の面では平均で片末端5モル以下、好ましくは3モル以下、より好ましくは2モル以下である。

## 【0055】

これらの成分は共重合量に対する溶剤溶解性改良の効果が大きく、実質的な耐熱性低下量が小さい特徴があり、共重合量は全カルボン酸成分または全アミン成分に対して、1～100モル%の範囲であることが必要である。これにより、芳香族系溶剤、ケトン系溶剤、エーテル系溶剤への溶解性が特に改良される。

## 【0056】

本発明に係る耐熱性組成物において用いられるポリイミド系樹脂(A)は、既にイミド化されているポリイミドおよび硬化時にイミド化するポリアミック酸のいずれでも良いが、配合時に反応が起こりにくく安定性の高い、既にイミド化されたポリイミドを用いるほうが好ましい。

## 【0057】

本発明に係る耐熱性組成物において用いられるポリイミド系樹脂(A)は、後述の反応性化合物と反応性を有する官能基、例示すると、カルボキシル基、アミノ基、ヒドロキシル基、イソシアネート基、不飽和結合などを含有してもよい。

## 【0058】

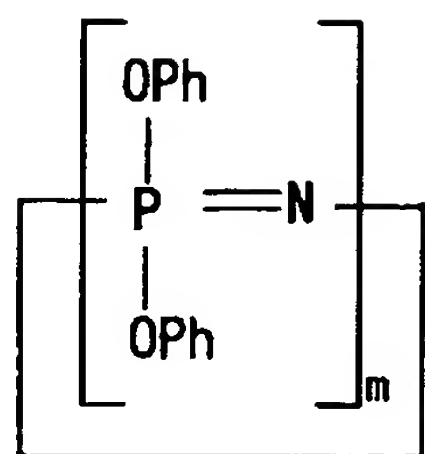
(ホスファゼン化合物)

本発明に係る耐熱性組成物におけるフェノキシホスファゼン化合物(B)としては、ジクロロホスファゼン化合物とフェノール類のアルカリ金属塩との反応により得られるものであれば特に制限されず、従来公知のものを広く使用することができる。該フェノキシホスファゼン化合物の具体例としては、

(1) 化学式

## 【0059】

【化 1 0】



(1)

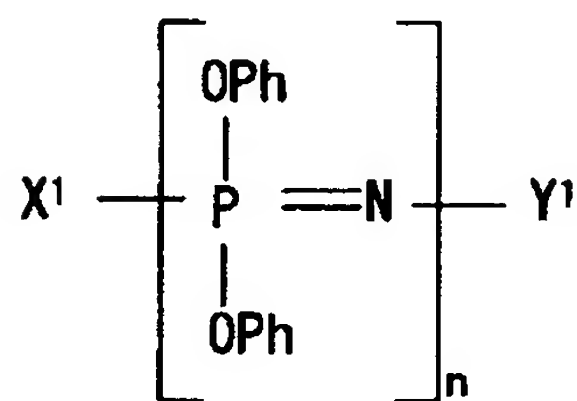
【0 0 6 0】

〔式中  $m$  は 3 ～ 25 の整数を示す。Ph はフェニル基を示す。〕で表される環状フェノキシホスファゼン化合物（以下「環状フェノキシホスファゼン化合物（B 1）」という）、

(2) 化学式

【0 0 6 1】

【化 1 1】



(2)

【0 0 6 2】

〔式中  $\text{X}^1$  は基  $-\text{N}=\text{P}(\text{OPh})_3$  または基  $-\text{N}=\text{P}(\text{O})\text{OPh}$  を示し、 $\text{Y}^1$  は基  $-\text{P}(\text{OPh})_4$  または基  $-\text{P}(\text{O})(\text{OPh})_2$  を示す。 $n$  は 3 ～ 1000 の整数を示す。Ph は前記に同じ。〕

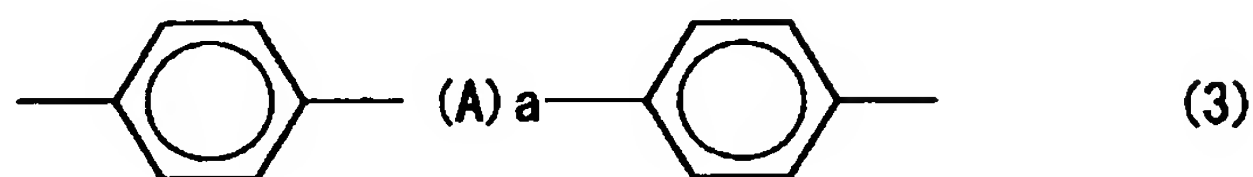
で表される鎖状フェノキシホスファゼン化合物（以下「鎖状フェノキシホスファゼン化合物（B 2）」という）、

(3) 環状フェノキシホスファゼン化合物（B 1）もしくは鎖状フェノキシホスファゼン化合物（B 2）のうち少なくともいずれか一方のホスファゼン化合物が、*o*-フェニレン基、*m*-フェニレン基、*p*-フェニレン基および化学式

【0 0 6 3】



【化 1 2】



【0 0 6 4】

〔式中 A は  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{S}-$  または  $\text{O}-$  を示す。a は 0 または 1 を示す。〕

で表されるビスフェニレン基から選ばれる少なくとも 1 種の架橋基により架橋されてなる化合物であって、(a) 該架橋基はホスファゼン化合物のフェニル基が脱離した 2 個の酸素原子間に介在し、(b) フェニル基の含有割合が上記フェノキシホスファゼン化合物 (1) または (2) のうち少なくともいずれか一方を含むホスファゼン化合物中の全フェニル基の総数を基準に 50～99.9% であり、かつ (c) 分子内にフリーの水酸基を有しない架橋フェノキシホスファゼン化合物 (以下「架橋フェノキシホスファゼン化合物 (B3)」という) などをも挙げる事ができる。

【0 0 6 5】

なお、化学式 (2) における末端基  $\text{X}^1$  および  $\text{Y}^1$  は反応条件などにより変化し、通常の反応条件で、たとえば非水の系で穏和な反応を行った場合には、 $\text{X}^1$  が基  $-\text{N}=\text{P}(\text{OPh})_3$ 、 $\text{Y}^1$  が基  $-\text{P}(\text{OPh})_4$  の構造となり、水分もしくはアルカリ金属水酸化物が反応系内に存在するような反応条件で、または転移反応が生じるような過酷な反応条件で反応を行った場合には、 $\text{X}^1$  が基  $-\text{N}=\text{P}(\text{OPh})_3$ 、 $\text{Y}^1$  が基  $-\text{P}(\text{OPh})_4$  の構造の他に、 $\text{X}^1$  が基  $-\text{N}=\text{P}(\text{O})\text{OPh}$ 、 $\text{Y}^1$  が基  $-\text{P}(\text{O})(\text{OPh})_2$  の構造のものが混在する状態となる。

【0 0 6 6】

また、本明細書において、「分子内にフリーの水酸基を有していない」とは、分析化学便覧 (改訂第 3 版、日本分析化学会編、丸善 (株)、1981 年) 第 353 頁に記載の無水酢酸とピリジンによるアセチル化法に従って定量した場合に、フリーの水酸基量が検出限界以下であることを意味する。ここで検出限界とは、試料 (本発明の架橋フェノキシホスファゼン化合物) 1 g 当たりの水酸基当量

としての検出限界であり、より具体的には  $1 \times 10^{-6}$  水酸基当量 / g 以下である。なお、上記のアセチル化法で本発明の架橋フェノキシホスファゼン化合物を分析すると、残留する原料フェノールの水酸基の量も加算されるが、原料フェノールは高速液体クロマトグラフィーによって定量できるので、架橋フェノキシホスファゼン化合物中のフリーの水酸基のみを定量することができる。

## 【 0 0 6 7 】

架橋フェノキシホスファゼン化合物の場合、環状フェノキシホスファゼン化合物または鎖状フェノキシホスファゼン化合物のうち少なくともいずれか一方を含むホスファゼン化合物を二個のフェノール性水酸基を有する化合物で架橋することから、製造時二個のフェノール性水酸基のうち、一個が未反応で残ることが想定される。この未反応で残ったフェノール性水酸基がないことを、「分子内にフリーの水酸基を有しない」と表記している。

## 【 0 0 6 8 】

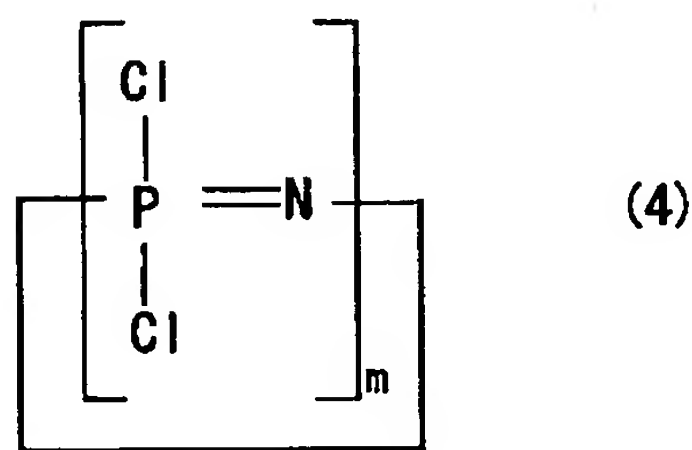
上記のフェノキシホスファゼン化合物のうち、環状フェノキシホスファゼン化合物 (B 1) および鎖状フェノキシホスファゼン化合物 (B 2) は、ジクロロホスファゼン化合物とアルカリ金属フェノラートとを反応させることにより製造される。

## 【 0 0 6 9 】

ジクロロホスファゼン化合物としては公知のものを使用でき、たとえば、化学式

## 【 0 0 7 0 】

## 【 化 1 3 】



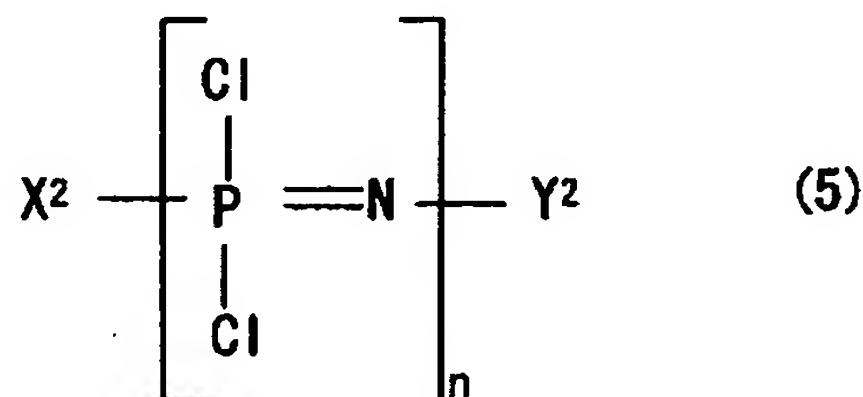
## 【 0 0 7 1 】

〔式中 m は前記に同じ。〕

で表される環状ジクロロホスファゼン化合物（以下「環状ジクロロホスファゼン化合物（４）」という）、化学式

【 0 0 7 2 】

【 化 1 4 】



【 0 0 7 3 】

〔式中 $\text{X}^2$ は基 $-\text{N}=\text{PCl}_3$ または基 $-\text{N}=\text{P}(\text{O})\text{Cl}$ を示し、 $\text{Y}^2$ は基 $-\text{P}(\text{Cl})_4$ または基 $-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ を示す。 $n$ は前記に同じ。〕で表される鎖状ジクロロホスファゼン化合物（以下「鎖状ジクロロホスファゼン化合物（５）」という）などを挙げる事ができる。ジクロロホスファゼン化合物は１種を単独で使用できまたは２種以上を併用できる。環状のものと鎖状のものを併用してもよい。ジクロロホスファゼン化合物は、たとえば、H. R. Allcock 著、" Phosphorus-Nitrogen Compounds ", Academic Press, (1972), J. E. Mark, H. R. Allcock, R. West 著, " Inorganic Polymers ", Prentice-Hall International Inc., (1992) などに記載の公知の方法に従って製造できる。その一例を示せば、まずクロルベンゼンやテトラクロルエタン中で、塩化アンモニウムと五塩化リン（または塩化アンモニウムと三塩化リンと塩素）とを、 $120 \sim 130^\circ\text{C}$ 程度で反応させて、脱塩酸化することで、 $m$ が $3 \sim 25$ である環状ジクロロホスファゼン化合物（４）や $n$ が $3 \sim 25$ である鎖状ジクロロホスファゼン化合物（５）が製造できる。これらのジクロロホスファゼン化合物（ジクロロホスファゼンオリゴマー）は、通常混合物として得られる。また、このようにして得られる環状および鎖状のジクロロホスファゼンオリゴマー混合物から、蒸留または再結晶により、ヘキサクロルシクロトリホスファゼン、オクタクロルシクロテトラホスファゼンおよびデ

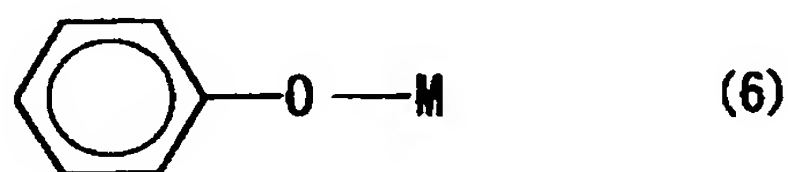
カクロルシクロペンタホスファゼンなどの環状のジクロロホスファゼン化合物が得られる。また、ヘキサクロルシクロトリホスファゼンを 2 2 0 ~ 2 5 0 °C に加熱し、開環重合することにより、n が 2 5 から 1 0 0 0 0 である鎖状ジクロロホスファゼン化合物 ( 5 ) を製造できる。ジクロロホスファゼン化合物は、環状および鎖状のジクロロホスファゼンとを混合したまま、または分離して各々単独で用いてもよい。

【 0 0 7 4 】

金属フェノレートとしても公知のものを使用でき、たとえば、化学式

【 0 0 7 5 】

【 化 1 5 】



【 0 0 7 6 】

〔式中 M はアルカリ金属を示す。〕

で表されるアルカリ金属フェノレート ( 以下「アルカリ金属フェノレート ( 6 ) 」という ) を挙げる事ができる。化学式 ( 6 ) 中、M で示されるアルカリ金属としては、ナトリウム、カリウム、リチウムなどを挙げる事ができる。アルカリ金属フェノレート ( 6 ) の具体例としては、たとえば、ナトリウムフェノレート、カリウムフェノレート、リチウムフェノレートなどを挙げる事ができる。アルカリ金属フェノレートは 1 種を単独で使用できまたは 2 種以上を併用できる。

【 0 0 7 7 】

架橋フェノキシホスファゼン化合物 ( B 3 ) は、たとえば、ジクロロホスファゼン化合物に、アルカリ金属フェノレートとジフェノレートとを混合して反応させ ( 第一工程 ) 、次いで得られる化合物にアルカリ金属フェノートをさらに反応させる ( 第二工程 ) により製造される。

【 0 0 7 8 】

ジクロロホスファゼン化合物としては、上記と同様のものを使用できる。勿論

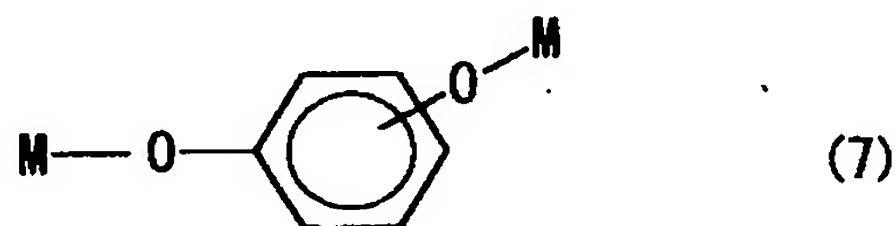
、2種以上を混合使用してもよいし、環状のものと鎖状のものを併用してもよい。アルカリ金属フェノレートとしても上記と同様のものを使用でき、2種以上併用してもよい。

【0079】

ジフェノレートとしては公知のものを使用でき、たとえば、化学式

【0080】

【化16】



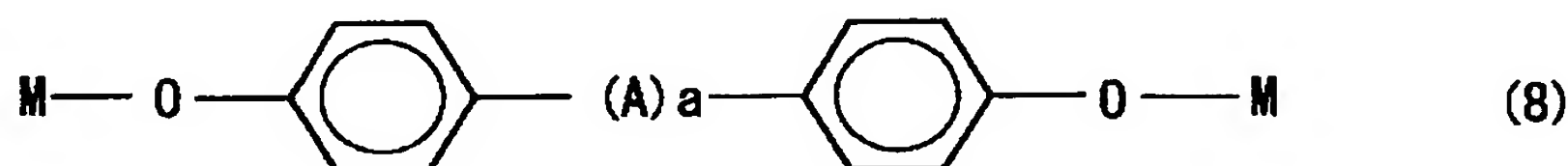
【0081】

〔式中Mは前記に同じ。〕

で表されるo-, m-, p-置換アルカリ金属ジフェノレート（以下「アルカリ金属ジフェノレート（7）」という）、化学式

【0082】

【化17】



【0083】

〔式中A、aおよびMは前記に同じ。〕

で表されるアルカリ金属ジフェノレート（以下「アルカリ金属ジフェノレート（8）」という）などを挙げるができる。アルカリ金属ジフェノレート（7）において、2つの基-O-M（Mは前記に同じ。）は、オルト、メタまたはパラのいずれの位置関係にあってもよい。アルカリ金属ジフェノレート（7）の具体例としては、たとえば、レゾルシノール、ハイドロキノン、カテコールなどのアルカリ金属塩を挙げるができる。これらの中でも、ナトリウム塩およびリチウム塩が好ましい。アルカリ金属ジフェノレート（7）は、1種を単独で使用できまたは2種以上を併用できる。アルカリ金属ジフェノレート（8）の具体例と

しては、たとえば、4, 4'-イソプロピリデンジフェノール（ビスフェノール-A）、4, 4'-スルホニルジフェノール（ビスフェノール-S）、4, 4'-チオジフェノール、4, 4'-オキシジフェノール、4, 4'-ジフェノールなどのアルカリ金属塩などを挙げることができる。これらの中でも、ナトリウム塩およびリチウム塩が好ましい。アルカリ金属ジフェノレート（8）は、1種を単独で使用できまたは2種以上を併用できる。アルカリ金属ジフェノレート（7）およびアルカリ金属ジフェノレート（8）をそれぞれ単独で使用してもよいし、これらを併用してもよい。

## 【0084】

架橋フェノキシホスファゼン化合物（B3）の製造の第一工程においては、ジクロロホスファゼン化合物中の塩素原子がアルカリ金属フェノレートおよびアルカリ金属ジフェノレートとの反応によって全て消費されないように、すなわちジクロロホスファゼン化合物中の塩素原子がアルカリ金属フェノレートおよびアルカリ金属ジフェノレートとの反応によってもなお残存しているように、アルカリ金属フェノレートおよびアルカリ金属ジフェノレートの使用量を調節することが望ましい。これにより、アルカリ金属ジフェノレートの両-O-M基（Mは前記に同じ。）がジクロロホスファゼン化合物のリン原子に結合する。第一工程では、アルカリ金属フェノレートおよびアルカリ金属ジフェノレートの使用量は、ジクロロホスファゼン化合物の塩素量を基準にして、両フェノレートの合計で通常0.05～0.9当量程度、好ましくは0.1～0.8当量程度とすればよい。

## 【0085】

第二工程においては、上記第一工程で生成する化合物中の塩素原子がアルカリ金属フェノレートとの反応によって全て消費されるように、アルカリ金属フェノレートの使用量を調節することが望ましい。アルカリ金属フェノレートの使用量は、ジクロロホスファゼン化合物の塩素量を基準にして、通常1～1.5当量程度、好ましくは1～1.2当量程度とすればよい。

## 【0086】

アルカリ金属フェノレート（第一工程および第二工程で用いる合計量）とアルカリ金属ジフェノレートとの使用割合（アルカリ金属ジフェノレート／アルカリ



金属フェノラート、モル比) は、通常  $1/2000 \sim 1/4$  程度、好ましくは、 $1/20 \sim 1/6$  とすればよい。

#### 【0087】

第一工程および第二工程の反応は、各々通常室温  $\sim 150^{\circ}\text{C}$  程度、好ましくは  $80 \sim 140^{\circ}\text{C}$  程度の温度下に行われ、通常  $1 \sim 12$  時間程度、好ましくは  $3 \sim 7$  時間程度で終了する。第一工程および第二工程の反応は、いずれも、通常ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類、モノクロルベンゼン、ジクロロベンゼンなどのハロゲン化芳香族炭化水素などの有機溶媒中で行われる。

#### 【0088】

また、架橋フェノキシホスファゼン化合物 (B3) 中のフェニル基の含有割合は、環状フェノキシホスファゼン化合物 (B1) または鎖状フェノキシホスファゼン化合物 (B2) のうち少なくともいずれか一方を含むホスファゼン化合物中の全フェニル基の総数を基準に  $50 \sim 99.9\%$  であり、好ましくは  $70 \sim 90\%$  である。

#### 【0089】

上記のフェノキシホスファゼン化合物の中でも、架橋フェノキシホスファゼン化合物 (B3) を好ましく使用できる。フェノキシホスファゼン化合物は、1種を単独でまたは2種以上を混合して、本発明の処理に供することができる。

#### 【0090】

配合量としては、組成物全体に対して  $0.1 \sim 50\%$  に範囲にあることが好ましい。 $0.1\%$  未満の場合には難燃性付与の小さく、 $50\%$  以上の場合には、接着性の低下や力学特性の低下が観察されるため、好ましくない。

#### 【0091】

##### (溶剤および低沸点溶剤)

本発明において用いられる溶剤としては、前述の反応溶媒として用いたものをそのまま使用した場合、それらの反応溶媒は高沸点であるものが多く、溶剤の除去に高温を要し、製造工程上および特性上問題を起こす場合があることは冒頭に説明したが、本発明のポリイミド系樹脂はこれらの問題を解決するために、低沸点溶剤を含む溶剤に溶解することを特徴とする。



## 【 0 0 9 2 】

本発明において用いられる低沸点溶剤は、ケトン類、アルコール類、エーテル類、エステル類、芳香族類、アミン類、アミド類などの溶剤の中で、沸点が170℃以下、好ましくは160℃以下のものを使用できる。例示すると、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノール、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテルなどの各種グリコールエーテル、各種プロピレングリコールエーテル、酢酸エチル、トルエン、キシレン、トリエチルアミン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどが挙げられる。本発明に係る耐熱性組成物におけるポリイミド系樹脂は、これらの低沸点溶剤を全溶剤中30質量%以上含むものに溶解が可能であることが必要である。溶解性の評価は、溶液の透明性から評価が可能である。

## 【 0 0 9 3 】

本発明において用いられるポリイミド系樹脂の溶液は、重合完了後、上記の低沸点溶剤を含む溶剤で希釈することによって用いることができるが、それ以外にも、再沈や乾燥などの方法により樹脂成分のみを分離し、再度、低沸点溶剤を含む溶剤に再溶解させることによって得ることができる。この方法により高沸点溶剤を含まない溶液を得ることが可能となり、乾燥性に優れたポリイミド系樹脂溶液を得ることが可能である。

## 【 0 0 9 4 】

## (反応性化合物)

本発明において使用される反応性化合物(C)は、各種の化合物が使用できるが、エポキシ化合物、不飽和化合物類、イソシアネート化合物などが挙げられる。

## 【 0 0 9 5 】

エポキシ化合物としては、分子量300～5000のポリグリシジルエーテル類やポリグリシジルエステル類が挙げられるが、主成分は分子量1000～2000のエポキシ化合物から構成されていることが必要である。エポキシ化合物と

しては、たとえば、ビスフェノールAのジグリシジルエーテルおよびそのオリゴマー、ビスフェノールFのジグリシジルエーテルおよびそのオリゴマー、ビスフェノールSのジグリシジルエーテルおよびそのオリゴマー、水素化ビスフェノールAのジグリシジルエーテルおよびそのオリゴマー、ビスフェノール化合物のアルキレンオキサイド付加物のジグリシジルエーテル、オルソフタル酸ジグリシジルエステル、イソフタル酸ジグリシジルエステル、テレフタル酸ジグリシジルエステル、p-オキシ安息香酸ジグリシジルエステル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、コハク酸ジグリシジルエステル、アジピン酸ジグリシジルエステル、セバシン酸ジグリシジルエステル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテルおよびポリアルキレングリコールジグリシジルエーテル類、トリメリット酸トリグリシジルエステル、トリグリシジルイソシアヌレート、1,4-ジグリシジルオキシベンゼン、ジグリシジルプロピレン尿素、グリセロールトリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールトリグリシジルエーテル、ソルビトールテトラグリシジルエーテル、トリグリシジルトリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、グリセロールアルキレンオキサイド付加物のトリグリシジルエーテル、ジアミノジフェニルメタンのポリグリシジルエーテル、N,N-ジグリシジルアミノ-1,3-ジグリシジルフエニルエーテル、ビフェニル型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、ジフェニルエーテル型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエンフェノール型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、アミン系エポキシ樹脂、アリサイクリックジエポキシアセタール、アリサイクリックジエポキシアジペート、アリサイクリックジエポキシカルボキシレート、ビニルシクロヘキセンジオキサイドなどを挙げることができる。好ましいエポキシ化合物としては、ビスフェノール類のジグリシジルエーテル、クレゾールまたはフェノールノボラック型エポキシ樹脂、ジアミノジフェニルメタンのポリグリシジルエーテルなどが挙げられる。

## 【 0 0 9 6 】

不飽和化合物類としては、（メタ）アクリル酸エステル類、スチレンなどのビニル化合物、酢酸ビニルなどのビニルエステル類、ビニルエーテル類、（メタ）アクリルアミド類、アリル化合物などが挙げられるが、沸点が低い化合物を用いた場合には、硬化温度において揮発するため好ましく無く、十分に高い沸点を有する化合物が好ましい。好ましい不飽和化合物としては、（メタ）アクリル酸と沸点が100℃以上のアルコール類とのエステル類、（メタ）アクリルアミド類、ビニル化合物などが挙げられる。これらは単独あるいは2種以上の混合物として用いることが可能である。

## 【 0 0 9 7 】

イソシアネート化合物としては、芳香族、脂肪族のジイソシアネート、3価以上のポリイソシアネートがあり、低分子化合物、高分子化合物のいずれでもよい。たとえば、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、水素化ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、水素化キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートあるいはこれらのイソシアネート化合物の3量体、およびこれらのイソシアネート化合物の過剰量と、たとえばエチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ソルビトール、エチレンジアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどの低分子活性水素化合物または各種ポリエステルポリオール類、ポリエーテルポリオール類、ポリアミド類の高分子活性水素化合物などとを反応させて得られる末端イソシアネート基含有化合物が挙げられる。また、各種の化合物でブロック化されたイソシアネート化合物も使用できる。これらは単独あるいは2種以上の混合物として用いることが可能である。

## 【 0 0 9 8 】

なお、反応性化合物を添加した場合には硬化後のT<sub>g</sub>を低下させないために用いる反応性化合物としては、エポキシ樹脂が好ましく、特に、ノボラック型エポキシ樹脂を主成分とするエポキシ樹脂が好ましい。

## 【 0 0 9 9 】

## (配合)

本発明において、配合の方法としては、ポリイミド系樹脂 (A) とホスファゼン化合物 (B) などとを共通の溶剤に溶解させてコーティング材とする方法が利用できる。公知のポリイミド系樹脂の溶剤が使用できる。反応性化合物にポリイミド系樹脂が溶解する場合は、反応性化合物を溶剤として用いることも可能である。用いられる溶剤を例示すると、芳香族炭化水素、ケトン類、エステル類、エーテル類 (環状エーテル類、グリコールエーテル類など)、N-置換アミド類、アルコール類、カルボン酸類、アミン類、塩素系溶剤などの有機溶剤や水およびそれらの2種以上の混合物を用いることができる。

## 【0100】

反応性化合物 (C) を用いる場合には、反応性化合物の硬化剤を添加することが可能である。エポキシ化合物の場合は、硬化剤を添加しなくても使用が可能であるが、好ましくは硬化剤を添加することが好ましい。エポキシ化合物の硬化剤としては、アミン類、メルカプタン類、酸化合物類、酸無水物類、フェノール類、イソシアネート類などが例示できる。また、潜在性硬化剤として、ジシアンジアミド、各種アミンアダクト、スルホニウム塩、イミダゾール類なども使用でき、これらは単独あるいは2種以上の混合物として用いることが可能である。配合量などは公知の処方をもとに配合することができるが、添加量は反応性化合物に対して0.1～50重量部が適当である。なお、潜在性硬化剤を用いる場合には、組成物中に溶剤が存在することで、保存安定性が低下するなどの問題が生じるため、潜在性硬化剤を用いる場合には、本発明の硬化性組成物を無溶剤型とするか、潜在性硬化剤の貧溶媒を硬化性組成物の溶剤に添加しておくことが望ましい。

## 【0101】

反応性化合物が不飽和化合物の場合には、熱によりラジカルが発生するような重合開始剤が必要となる。重合開始剤としては、過酸化物類、アゾ化合物、過硫酸塩類、その他のレドックス系開始剤などが利用できる。これらは単独あるいは2種以上の混合物として用いることが可能である。

## 【0102】

反応性化合物がイソシアネート化合物の場合には、アミン類、ポリオール類な

どが使用できる。これらは単独あるいは2種以上の混合物として用いることが可能である。

【0103】

本発明において用いられる耐熱性組成物において、好適な組み合わせは、ポリアミドイミドとホスファゼン化合物と必要に応じて反応性化合物の一種または二種以上、ポリエステルイミドとホスファゼン化合物と必要に応じて反応性化合物の一種または二種以上、ポリエーテルイミドとホスファゼン化合物と必要に応じて反応性化合物の一種または二種以上、ポリイミドとホスファゼン化合物と必要に応じて反応性化合物の一種または二種以上、の組み合わせであり、特に好ましいのは、ポリアミドイミドとホスファゼン化合物と必要に応じてエポキシ化合物、ポリエステルイミドとホスファゼン化合物と必要に応じてエポキシ化合物、ポリエーテルイミドとホスファゼン化合物と必要に応じてエポキシ化合物、ポリアミドイミドとホスファゼン化合物と必要に応じて不飽和化合物、の組み合わせである。

【0104】

また、本発明における組成物は、ホスファゼン化合物の添加により高度な難燃性が付与されており、そのままでも高度の難燃性の要求される分野に利用できるが、その他の硬化剤、流動性改質剤、コロイダルシリカなどの無機粉体、難燃剤、顔料、染料、消泡材などのその他の無機／有機化合物などの各種添加剤などを配合することができる。その他の硬化剤としては、フェノールホルムアルデヒド樹脂、アミノ樹脂、多官能アジリジン化合物などを挙げることができる。これらの架橋剤には硬化剤あるいは促進剤を併用することもできる。また、難燃剤を併用する場合には、難燃剤としては、各種のハロゲン化合物、リン化合物、リン酸エステル、シリコーン系難燃剤、無機水酸化物、ポリリン酸およびそのアンモニウム塩、リン原子含有エポキシ樹脂などの公知の難燃剤を併用することが可能であるが、本発明の目的よりハロゲン系化合物を用いないことが望ましい。またホスファゼン化合物以外の少量のリン系化合物の添加によりその難燃性をさらに高めることが可能である。

【0105】



その他として、各種の難燃性を有する反応性化合物も使用が可能である。例示すると、エポキシ樹脂を用いる場合には、ハロゲン化エポキシ樹脂、リン系ポリオール（たとえば、クラリアント製、E x d i t O P 5 5 0）、リン系エポキシ、トリアジン環やイソシアヌレート環を含有するフェノール樹脂またはエポキシ樹脂などを用いることが可能であるが、本発明の目的よりハロゲン系化合物を用いないことが望ましい。反応性化合物がエポキシ樹脂以外のものに関しては、上記の反応性難燃剤の構造に準じた化合物を使用できる。

#### 【 0 1 0 6 】

本発明における耐熱性組成物は、その優れた耐熱性、溶剤溶解性、難燃性、接着性の面から、プリント配線板用材料として好適に用いることができ、製造コストの低減と高品質化に寄与することが可能である。これらの具体的な使用例については、当業界では公知であるが、例示すると、プリント配線板用接着剤、プリント配線板用接着剤シート、プリント配線板用封止剤、プリント配線板用絶縁性回路保護膜、回路保護剤、カバーレイフィルム、カバーインク、プリント配線板用導電ペースト、プリント配線板用基板およびこれらを用いて製造される金属張り積層板、多層プリント配線板などが挙げられる。

#### 【 0 1 0 7 】

本発明に係る耐熱性組成物をシート状に加工する方法については、P E Tなどの基材フィルムに本発明の耐熱性組成物を塗布後、乾燥することで支持体付き接着剤シートが得られる。この際に、P E Tなどの基材を剥がした状態で巻き取り、支持体の無い接着剤シートとして得ることも可能である。また、本発明を金属張り積層板とする場合には、前述のシート状の耐熱性組成物を銅箔と張り合わせる他に、金属箔に直接コーティングした後、乾燥させることによっても得ることができる。多層プリント配線板用材料としては、複数のプリント配線板の間に前述の接着剤シートを挟んで接着する以外にも、プリント配線板に本発明の耐熱性組成物をコーティングし乾燥させたものに他のプリント配線板を接着することによっても得ることができる。回路保護被覆剤としては、前述の接着シートを被覆用フィルムとして張り合わせることができる他に、直接コーティングを行うことによっても使用が可能である。また、本発明における耐熱性組成物を不織布

に含浸させることで、その接着材シートの機械的強度などを高めることも可能である。なお、本発明の耐熱性組成物は、各種プリント配線板用材料として用いることができ、硬質基板以外にも、フレキシブルプリント配線板用にも用いることができる。

## 【0108】

また、本発明における耐熱性組成物は通常の電気特性に優れる以外にも、コーティング適性に優れ、また、耐マイグレーション性などにも優れており、回路保護用絶縁保護膜などとしても好適に用いることができる。

## 【0109】

本発明の耐熱性組成物は、他の樹脂と混合使用することができる。さらに本発明における耐熱性組成物を基材とした、接着剤、コーティング剤、インクなどは、ディップコート法、はけ塗り法、ロールコート法、スプレー法、グラビアコート法、押し出し法、ドクターブレード法、コンマーコート法、各種印刷法のすべてに適用可能性を有している。

## 【0110】

## 【実施例】

以下に実施例によって本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。実施例中、単に部とあるのは重量部を表し、%とあるのは質量%を示す。各測定項目は以下の方法に従った。

## 【0111】

## (1) 溶剤溶解性

ポリイミド系樹脂をジメチルアセトアミドに固形分濃度25%となるように溶解させて、溶液の透明性から溶解性を判定した。

## 【0112】

## (2) 対数粘度

ポリイミド系樹脂0.1gをN-メチル-2-ピロリドン20ccに溶かし、30℃で測定した。

## 【0113】

(3) ガラス転移温度(T<sub>g</sub>)



荷重 1 g、サンプルサイズ 5 × 2 0 mm、昇温速度 1 0 °C / 分で TMA 引張り測定法による測定した。

## 【 0 1 1 4 】

サンプルフィルムの作製は P E T フィルム上に乾燥後の厚さ 5 0 μ m となるように樹脂組成物を塗布し、1 0 0 °C で 1 0 分間乾燥した。その後乾燥後の塗膜を P E T フィルムから剥がし、2 0 0 °C、減圧下 ( 1 0 mm H g 以下) の乾燥条件で 2 時間乾燥し、これを切り取りサンプルとした。

## 【 0 1 1 5 】

## ( 4 ) 接着性

ポリイミドフィルム (東レ製、カプトン、3 5 μ m) に乾燥後の厚みが 5 μ m となるように樹脂組成物を塗布し、1 6 5 °C、2 時間、減圧下で乾燥させた。これに電解銅箔を重ね、プレス機を用いて、3 0 0 °C、3 分、2 0 k g f / c m<sup>2</sup> の点圧でプレスを行った。プレス後、2 2 0 °C で 1 時間熱処理を行った。その後、1 c m 幅に切り出したもののポリイミドフィルム面を治具に固定し、ポリイミドフィルムへの銅箔の接着強度を引っ張り試験機により測定した。(剥離速度 5 c m / m i n、1 8 0 度剥離)

## ( 5 ) 密着性

アルミ板 (厚み 2 5 0 μ m) に乾燥後の厚みが 3 0 μ m となるように樹脂組成物を塗布し、1 0 0 °C × 1 0 分で乾燥後、さらに 2 5 0 °C × 1 時間、減圧下で乾燥させた。これを A S T M D - 3 3 6 9 に準拠の方法により、塗膜の基材に対する密着性を評価した。

## 【 0 1 1 6 】

## ( 6 ) 難燃性評価

サンプルフィルムの作製は、T g 測定用サンプルの作製と同様の方法により行った。このサンプルを U L 9 4 準拠の方法に従い、燃焼性を評価した。

## 【 0 1 1 7 】

## ( 7 ) 耐熱性

上記の接着性評価用サンプルを用いて、3 0 0 °C に保持した半田に 3 0 秒浸せきし、外観変化や接着強度の低下を評価した。

## 【0 1 1 8】

## (ポリイミド系樹脂 (A-1) の合成例)

反応容器に無水トリメリット酸 9 6. 6 g、ジフェニルメタンジイソシアネート 6 2. 6 g、水添ジフェニルメタンジイソシアネート 6 5. 5 g、ナトリウムメトキシド 0. 4 4 g、N-メチル-2-ピロリドン 2 0 0 g を仕込み、攪拌しながら約 3 0 分の間で 1 5 0℃まで昇温した。その後、1 5 0℃で 5 時間攪拌した後、N-メチル-2-ピロリドン 4 0 0 g を加え希釈した。さらに、5 0℃以下になるまで冷却した後、メタノールで再沈して減圧乾燥を行い、ポリイミド系樹脂 (A-1) を得た。得られた樹脂の対数粘度は 0. 5 5、ガラス転移温度は 2 5 0℃であった。また、溶剤溶解性は良好であった。

## 【0 1 1 9】

## (ポリイミド系樹脂 (A-2) の合成例)

反応容器に無水トリメリット酸 7 6. 8 g、両末端にカルボン酸を有するシリコン化合物 4 1 g、ジフェニルメタンジイソシアネート 6 2. 5 g、イソホロンジイソシアネート 5 5. 6 g、フッ化カリウム 0. 4 4 g、γ-ブチロラクトン 2 0 0 g を仕込み、攪拌しながら 2 時間の間で 1 9 0℃まで昇温した。その後、1 9 0℃で 2 時間攪拌した後、1 5 0℃まで冷却して N-メチル-2-ピロリドン 4 0 0 g を加え希釈した。さらに、5 0℃以下になるまで冷却した後、メタノールで再沈して減圧乾燥を行い、ポリイミド系樹脂 (A-2) を得た。得られた樹脂の対数粘度は 0. 4 5、ガラス転移温度は 2 5 0℃であった。また、溶剤溶解性は良好であった。

## 【0 1 2 0】

## (ポリイミド系樹脂 (A-3) の合成例)

反応容器に無水トリメリット酸 7 6. 8 g、ジフェニルメタンジイソシアネート 1 2 8. 8 g、水添ダイマー酸 5 7. 6 g、ジメチルアセトアミド (DMAc) 2 5 0 g を仕込み、攪拌しながら 1 2 0℃で 4 時間反応させた。その後、室温まで冷却して固形分濃度 2 5 %となるように、DMAc を用いて希釈し固形分濃度 2 5 %のポリイミド系樹脂 (A-3) の DMAc 溶液を得た。得られた樹脂の対数粘度は、0. 4 0、ガラス転移温度は 2 5 0℃であった。また、溶剤溶解性

は良好であった。

【0 1 2 1】

(ポリイミド系樹脂 (A-4) の合成例)

反応容器に無水トリメリット酸 9 6 . 6 g、ジフェニルメタンジイソシアネート 6 2 . 6 g、ビトリレンジイソシアネート 6 7 . 8 g、フッ化カリウム 0 . 4 4 g、N-メチル-2-ピロリドン 2 0 0 g を仕込み、攪拌しながら約 3 0 分の間で 1 5 0 °C まで昇温した。その後、1 5 0 °C で 5 時間攪拌した後、N-メチル-2-ピロリドン 4 0 0 g を加え希釈した。さらに、5 0 °C 以下になるまで冷却した後、メタノールで再沈して減圧乾燥を行い、ポリイミド系樹脂 (A-4) を得た。得られた樹脂の対数粘度は 0 . 5 0、ガラス転移温度は 3 0 0 °C であった。また、溶剤溶解性は良好であった。

【0 1 2 2】

以下において、「-Ph」はフェニル基を示し、「-Ph-」はフェニレン基を示す。

【0 1 2 3】

(パラフェニレンによる架橋構造を有するフェノキシホスファゼン化合物 (B 3 - 1) の合成例)

フェノール 1 0 3 . 5 g (1 . 1 モル)、水酸化ナトリウム 4 4 . 0 g (1 . 1 モル)、水 5 0 g およびトルエン 5 0 0 m l の混合物を加熱還流し、水のみを系外に取り除くことにより、ナトリウムフェノラートのトルエン溶液を調製した。

【0 1 2 4】

前記反応と並行し、2 L 四つ口フラスコにハイドロキノン 1 6 . 5 g (0 . 1 5 モル)、フェノール 9 4 . 1 g (1 . 0 モル)、水酸化リチウム 3 1 . 1 g (1 . 3 モル)、水 5 2 g およびトルエン 6 0 0 m l の混合物を入れ、加熱還流し、水のみを系外に取り除くことにより、ハイドロキノンとフェノールのリチウム塩のトルエン溶液を調製した。このトルエン溶液にジクロロホスファゼンオリゴマー (3 量体 6 2 %、4 量体 1 2 %、5 量体および 6 量体 1 1 %、7 量体 3 %、8 量体以上 1 2 % の混合物) 1 . 0 ユニットモル (1 1 5 . 9 g) を含む 2 0 %

クロルベンゼン溶液 580 g を、攪拌下で 30℃ 以下で滴下した後、110℃ で 3 時間攪拌反応した。次に、先に調製したナトリウムフェノラートのトルエン溶液を攪拌下で添加した後、110℃ で 4 時間反応を継続した。

## 【0125】

反応終了後、反応混合物を 3 % 水酸化ナトリウム水溶液 1.0 L で 3 回洗浄し、次に、水 1.0 L で 3 回洗浄した後、有機層を減圧下で濃縮した。得られた生成物を 80℃、3 mmHg 以下で 11 時間加熱真空乾燥して、211 g の微黄色粉末を得た。

## 【0126】

上記で得られた架橋フェノキシホスファゼン化合物の加水分解塩素は 0.04 %、重量平均分子量 (Mw) はポリスチレン換算 (GPC 分析による) で 1080 であり、リン含有率並びに CHN 元素分析値より最終物の組成は、 $[N=P(-O-p-Ph-O)-]_{0.15}(-O-Ph)_{1.7}$  であった。重量平均分子量 (Mw) はポリスチレン換算 (GPC 分析による) で 1100 であり、TG / DTA 分析では明確な融点は示さず、分解開始温度は、306℃、5 % 重量減少温度は 311℃ であった。またアセチル化法によって残存ヒドロキシ基の定量を行った結果、検出限界 (サンプル 1 g 当たりのヒドロキシ当量として:  $1 \times 10^{-6}$  当量 / g 以下) 以下であった。得られたホスファゼン化合物をホスファゼン化合物 (B3-1) とした。

## 【0127】

(2, 2-ビス (p-オキシフェニル) イソプロピリデン基による架橋構造を有するフェノキシホスファゼン化合物 (B3-2) の合成例)

フェノール 65.9 g (0.7 モル) およびトルエン 500 ml を 1 L 四つ口フラスコに入れ、攪拌下、内部の液温を 25℃ に保ちつつ、金属ナトリウム 0.65 グラム原子 (14.9 g) を細かく裁断して投入した。投入終了後 77 ~ 113℃ で金属ナトリウムが完全に消失するまで 8 時間攪拌を続けた。

## 【0128】

前記反応と並行し、ビスフェノール-A 0.25 モル (57.1 g)、フェノール 1.1 モル (103.5 g) およびテトラヒドロフラン (THF) 800 ml

1 を 3 L 四つ口フラスコに入れ、攪拌下、内部の液温を 2 5 °C に保ちつつ、金属リチウム 1 . 6 グラム原子 ( 1 1 . 1 g ) を細かく裁断して投入した。投入終了後、6 1 ~ 6 8 °C で金属リチウムが完全に消失するまで、8 時間攪拌を続けた。このスラリー溶液にジクロロホスファゼンオリゴマー ( 濃度 : 3 7 % 、クロルベンゼン溶液 3 1 3 g 、組成 : 3 量体 7 5 % 、4 量体 1 7 % 、5 量体および 6 量体 6 % 、7 量体 1 % 、8 量体以上 1 % の混合体 ) 1 . 0 モル ( 1 1 5 . 9 g ) を攪拌下、内部の液温を 2 0 °C 以下に保ちつつ、1 時間かけて滴下した後、8 0 °C で 2 時間反応した。次いで攪拌下、内部の液温を 2 0 °C に保ちつつ、別途調製したナトリウムフェノレート溶液を 1 時間かけて添加した後、8 0 °C で 5 時間反応した。

## 【 0 1 2 9 】

反応終了後、反応混合物を濃縮し T H F を除き、新たにトルエン 1 L を添加した。このトルエン溶液を 2 % N a O H 1 L で 3 回洗浄し、次に、水 1 L で 3 回洗浄した後、有機層を減圧下で濃縮した。得られた生成物を 8 0 °C 、3 m m H g 以下で 1 1 時間加熱真空乾燥して、2 2 9 g の白色粉末を得た。

## 【 0 1 3 0 】

上記で得られた架橋フェノキシホスファゼン化合物の加水分解塩素は 0 . 0 7 % 、リン含有率並びに C H N 元素分析値より最終物の組成は、 $[N = P (-O-Ph-C(CH_3)_2-Ph-O-)_{0.25} (-O-Ph)_{1.50}]$  であった。重量平均分子量 ( M w ) はポリスチレン換算 ( G P C 分析による ) で 1 1 3 0 であり、T G / D T A 分析では明確な融点は示さず、分解開始温度は 3 0 8 °C 、5 % 重量減少温度は 3 1 3 °C であった。また、アセチル化法によって残存ヒドロキシル基の定量を行った結果、検出限界 ( サンプル 1 g 当たりのヒドロキシル当量として :  $1 \times 10^{-6}$  当量 / g 以下 ) 以下であった。得られたホスファゼン化合物をホスファゼン化合物 ( B 3 - 2 ) とした。

## 【 0 1 3 1 】

( 4 , 4 - スルホニルジフェニレン ( ビスフェノール - S 残基 ) による架橋構造を有するフェノキシホスファゼン ( B 3 - 3 ) の合成例)

フェノール 3 7 . 6 g ( 0 . 4 モル ) および T H F 5 0 0 m l を 1 L 四つ口



フラスコに入れ、攪拌下、内部の液温を25℃に保ちつつ、金属ナトリウム0.45グラム原子(9.2g)を細かく裁断して投入した。投入終了後65～72℃で金属ナトリウムが完全に消失するまで5時間攪拌を続けた。

## 【0132】

前記反応と並行し、1Lの四つ口フラスコで、フェノール160.0g(1.70モル)とビスフェノール-S 12.5g(0.05モル)をTHF 500mlに溶解し、25℃以下で金属ナトリウム1.8グラム原子(41.4g)を投入し、投入終了後1時間かけて61℃まで昇温、61℃～68℃で6時間攪拌を続け、ナトリウムフェノラート混合溶液を調製した。この溶液をジクロロホスファゼンオリゴマー(3量体62%、4量体12%、5量体および6量体11%、7量体3%、8量体以上12%の混合体)1.0ユニットモル(115.9g)を含む20%クロルベンゼン溶液580gに、25℃以下の冷却・攪拌下で滴下後、71～73℃で5時間攪拌反応した。

## 【0133】

次に、先に調製したナトリウムフェノラート混合溶液を滴下した後、71～73℃で3時間反応を継続した。

## 【0134】

反応終了後、反応混合物を濃縮し、クロルベンゼン500mlに再溶解した後、5%NaOH水洗浄を3回、5%硫酸洗浄、5%重曹水洗浄、水洗3回を行い、濃縮乾固して淡黄色のワックス状物218gを得た。

## 【0135】

上記で得られた架橋フェノキシホスファゼン化合物の加水分解塩素は0.01%以下であり、燐含有率並びにCHN元素分析値より、この物の組成はほぼ $[N=P(-O-Ph-SO_2-Ph-O-)]_{0.05}(-O-Ph)_{1.90}$ と決定した。重量平均分子量(Mw)はポリスチレン換算で1080であり、TG/DTA分析による融解温度(Tm)は103℃、分解開始温度は320℃、5%重量減少温度は334℃であった。また、アセチル化法によって残存ヒドロキシ基の定量を行った結果、検出限界(サンプル1g当たりのヒドロキシ当量として： $1 \times 10^{-6}$ 当量/g以下)以下であった。得られたホスファゼン化合物をホ



スファゼン化合物 (B 3 - 3) とした。

【 0 1 3 6 】

(実施例 1)

下記表 1 に配合例割合が示されるように、ポリイミド系樹脂 (A - 1) を 7 0 重量部、ホスファゼン化合物 (B 3 - 1) を 3 0 重量部、DMA c を 3 0 0 重量部を反応容器に仕込み、室温で攪拌することで溶解し、実施例 1 に係る耐熱性組成物を得た。

【 0 1 3 7 】

(実施例 2)

下記表 1 に配合例割合が示されるように、ポリイミド系樹脂 (A - 2) を 7 0 重量部、ホスファゼン化合物 (B 3 - 2) を 2 5 重量部、DMA c を 2 0 重量部、アエロジェル # 3 0 0 を 5 重量部、シクロペンタノン を 8 0 重量部、テトラヒドロフランを 2 0 0 重量部、それぞれ反応容器に仕込み、室温で攪拌することで溶解し、実施例 2 に係る耐熱性組成物を得た。

【 0 1 3 8 】

(実施例 3)

下記表 1 に配合例割合が示されるように、ポリイミド系樹脂 (A - 3) を 8 0 重量部、ホスファゼン化合物 (B 3 - 3) を 1 5 重量部、DMA c を 2 0 重量部、リン酸トリフェニルを 2 重量部、EP 1 5 4 を 3 重量部、シクロペンタノンを 2 8 0 重量部、それぞれ反応容器に仕込み、室温で攪拌することで溶解し、実施例 3 に係る耐熱性組成物を得た。

【 0 1 3 9 】

(実施例 4)

下記表 1 に配合例割合が示されるように、ポリイミド系樹脂 (A - 4) を 8 5 重量部、ホスファゼン化合物 (B 3 - 1) を 5 重量部、DMA c を 1 5 0 重量部、アエロジェル # 3 0 0 を 5 重量部、EP 1 5 4 を 5 重量部、ジグライムを 5 0 重量部、それぞれ反応容器に仕込み、室温で攪拌することで溶解し、実施例 4 に係る耐熱性組成物を得た。

【 0 1 4 0 】

## (比較例 1)

反応容器に無水トリメリット酸 76.8 g、ジフェニルメタンジイソシアネート 100.1 g、ナトリウムメトキシド 0.40 g、N-メチル-2-ピロリドン 150 g を仕込み、攪拌しながら約 30 分の間で 150℃ まで昇温した。その後、150℃ で 5 時間攪拌した後、溶液が白濁しないように N-メチル-2-ピロリドンとシクロヘキサノンを加え固形分濃度 20% に希釈し 50℃ 以下になるまで冷却した。このときのシクロヘキサノンの含有量は、全溶媒に対して約 25% であった。なお、得られた樹脂をメタノールで再沈して求めた対数粘度は 0.43、ガラス転移温度は 280℃ であった。

## 【0141】

このポリイミド系樹脂溶液を用いて耐熱性を評価したところ、半田浴への浸せき時にフクレが観察された。評価に用いたサンプルのガラス転移温度を評価すると 220℃ であり、この原因としては、165℃ × 2 時間 × 減圧下での乾燥が不十分なため、塗膜中に溶剤が残存しており、樹脂が可塑化されていることが原因と考えられた。

## 【0142】

## (比較例 2)

実施例 1 において難燃剤とエポキシ樹脂を用いずにポリイミド樹脂 (A-1) のみを用いて、耐熱性を評価したところ、半田浴への浸せき時にフクレが観察された。また、難燃性についても評価を行ったが、V-0 相当の難燃性を有していなかった。

## 【0143】

## (比較例 3)

実施例 1 においてエポキシ樹脂を用いずにポリイミド樹脂 (A-1) とエポキシ樹脂を用いて、耐熱性を評価したところ、半田浴への浸せき時にフクレなどは観察されず、耐熱性は良好であった。しかしながら、難燃性については、V-0 相当の難燃性を有していなかった。

## 【0144】

## (比較例 4)

下記表 1 に配合例割合が示されるように、ポリイミド系樹脂 (A-1) を 7 0 重量部、SPR-100 を 3 0 重量部、DMAc を 3 0 0 重量部、それぞれ反応容器に仕込み、室温で攪拌することで溶解し、比較例 4 に係る耐熱性組成物を得た。

## 【 0 1 4 5 】

## (比較例 5)

下記表 1 に配合例割合が示されるように、ポリイミド系樹脂 (A-1) を 7 0 重量部、リン酸トリフェニルを 2 5 重量部、DMAc を 3 0 0 重量部、アエロジェル # 3 0 0 を 5 重量部、それぞれ反応容器に仕込み、室温で攪拌することで溶解し、比較例 5 に係る耐熱性組成物を得た。

## 【 0 1 4 6 】

## (比較例 6)

下記表 1 に配合例割合が示されるように、ポリイミド系樹脂 (A-2) を 7 0 重量部、水酸化アルミニウムを 2 5 重量部、DMAc を 3 0 0 重量部、EP154 を 5 重量部、それぞれ反応容器に仕込み、室温で攪拌することで溶解し、比較例 6 に係る耐熱性組成物を得た。

## 【 0 1 4 7 】

## (比較例 7)

下記表 1 に配合例割合が示されるように、ポリイミド系樹脂 (A-4) を 8 0 重量部、リン酸トリフェニルを 1 0 重量部、DMAc を 1 5 0 重量部、アエロジェル # 3 0 0 を 5 重量部、EP154 を 5 重量部、ジグライムを 5 0 重量部、それぞれ反応容器に仕込み、室温で攪拌することで溶解し、比較例 7 に係る耐熱性組成物を得た。

## 【 0 1 4 8 】

【表1】

	実施例				比較例			
	1	2	3	4	4	5	6	7
ポリイミド系樹脂 (重量部)	A-1 70	A-2 70	A-3 80	A-4 85	A-4 85	A-1 70	A-2 70	A-4 80
ホスファゼン化合物 (重量部)	B3-1 30	B3-2 25	B3-3 15	B3-1 5	B3-1 5	-	-	-
SPR-100(重量部)	-	-	-	-	-	-	-	-
リン酸トリフェニル(重量部)	-	-	2	-	-	25	-	10
水酸化アルミニウム(重量部)	-	-	-	-	-	-	25	-
アエロジェル#300(重量部)	-	5	-	5	5	5	-	5
EP154(重量部)	-	-	3	5	5	-	5	5
DMAc(重量部)	300	20	20	150	150	300	300	150
シクロペンタン(重量部)	-	80	280	-	-	-	-	-
テトラヒドロフラン(重量部)	-	200	-	-	-	-	-	-
ジグリウム(重量部)	-	-	-	50	50	-	-	50

\*SPR-100:プロポキシ化シクロホスファゼン(大塚化学製)

【0149】

溶媒中に低沸点溶剤を30%以上含んでいない系では、乾燥不足による耐熱性の低下が観察された(比較例1)。また、低沸点溶剤に可溶なものでは耐熱性が

溶剤溶解性を付与する成分を原因として耐熱性の低下が観察され（比較例 2）、耐熱性低下を補うためにエポキシ樹脂を用いた場合には難燃性の低下が観察された（比較例 3）。

## 【0150】

難燃性の低下を補うためにリン酸エステルなどの難燃剤を添加した場合には接着性が低下したり（比較例 5）、熱処理後の外観が低下したり（比較例 4）するなどの問題が見られ、耐熱性、接着性、溶剤溶解性、難燃性などの特性を満足させるものが得られていない。

## 【0151】

しかしながら、これに対して、実施例 1～4 に係る耐熱性組成物では、これらの特性を全て満足させる樹脂組成物が得られた。

## 【0152】

（線間絶縁抵抗および絶縁破壊電圧）

実施例 2 に係る耐熱性組成物と比較例 5 に係る耐熱性組成物とについては、接着性評価用としてポリイミドフィルムに銅箔を張り合わせたサンプルを用いて、J I S C 5 0 1 6 準拠の方法に従い、線間絶縁抵抗および絶縁破壊電圧を測定した。

## 【0153】

実施例 2 に係る耐熱性組成物については、それぞれ、 $1.5 \times 10^{15} \Omega$ 、2.0 kV であり、ヒートサイクル後においても特性の低下は見られなかった。一方、比較例 5 に係る耐熱性組成物についてはそれぞれ  $1.2 \times 10^{15} \Omega$ 、1.8 kV であり、ヒートサイクル後においては  $1.0 \times 10^{15} \Omega$ 、1.3 kV と性能の低下が見られた。これらの結果より、本発明における耐熱性組成物は電気的な特性および熱処理後の性能の変化の面で優れていることが理解される。

## 【0154】

実施例 1～4 に係る耐熱性組成物、および、比較例 4、5、7 に係る耐熱性組成物に関して、それぞれ、接着強度、燃焼性（UL 94 V-0）、熱処理後の外観、熱処理後の接着強度、を試験した。それらの結果を下記表 2 に示す。

## 【0155】

【表 2】

	実施例			比較例		
	1	2	3	4	5	7
接着強度 (kgf/cm)	1.1	0.9	1.0	0.7	0.2	0.5
燃焼性 (UL94V-0)	OK	OK	OK	OK	NG	OK
熱処理後の外観	OK	OK	OK	フクレ	剥離	フクレ
熱処理後の接着強度	1.1	0.8	1.0	0.3	0.2	0.1

## 【0 1 5 6】

表 2 において、燃焼性は、銅箔を貼り合わせたあとで、銅箔はエッチング処理により除去するため、難燃性は「カプトンに樹脂組成物が 5  $\mu$ m 塗布されたフィルム」として評価を行った。また、熱処理は、銅箔が積層された状態のもの（銅箔／樹脂組成物／カプトンの構成）を熱処理した。なお、表 2 中において、「フクレ」とは文字通り樹脂組成物部分が風船のように膨れてしまうことを意味する。熱処理後の接着強度とは、上述の熱処理を行ったものの接着強度である。

## 【0 1 5 7】

比較例 4、7 に係る耐熱性組成物は、熱処理後の外観はフクレであった。また、比較例 5 に係る耐熱性組成物は、燃焼性において NG であり、しかも、熱処理後の外観において剥離であった。

## 【0 1 5 8】

次に、実施例 3、4 に係る耐熱性組成物、および、比較例 6、7 に係る耐熱性組成物に関して、それぞれ、密着性、燃焼性 (UL94V-0)、熱処理後の外観、熱処理後の密着性、を試験した。それらの結果を下記表 3 に示す。

## 【0 1 5 9】

【表 3】

	実施例		比較例	
	3	4	6	7
密着性	100/100	100/100	30/100	20/100
燃焼性 (UL94V-0)	OK	OK	NG	OK
熱処理後の外観	OK	OK	OK	光沢なし
熱処理後の密着性	100/100	100/100	30/100	10/100

## 【0 1 6 0】



表 3 において、燃焼性は、樹脂組成物のみからなる厚み  $25\mu\text{m}$  のフィルムとして評価を行った。また、熱処理は、アルミ板に樹脂組成物が積層された状態のもの（アルミ板／樹脂組成物の構成）を熱処理した。熱処理後の密着性とは、上述の熱処理を行ったものの密着性である。

## 【 0 1 6 1 】

比較例 6 に係る耐熱性組成物は、燃焼性において NG であった。また、比較例 7 に係る耐熱性組成物は、熱処理後の外観が光沢なしであった。

## 【 0 1 6 2 】

なお、今回開示された実施の形態および実施例はすべての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は上記した説明ではなくて特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

## 【 0 1 6 3 】

## 【発明の効果】

本発明に係る耐熱性組成物は、溶剤溶解性、耐熱性、接着強度、難燃性の他に、電気的特性および熱安定性にも優れている。また、本発明に係る耐熱性組成物は、接着材、コーティング材、インクなどに利用することが可能であり、本発明がもたらす利益は計り知れない。

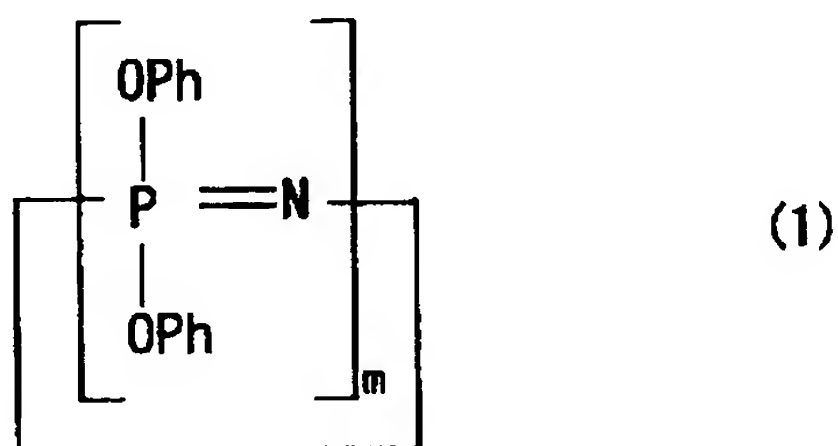
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 低沸点溶剤への溶解性、耐熱性、難燃性、接着性、力学特性を併せ持つハロゲンフリーのポリイミド系樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 溶剤可溶性のポリイミド系樹脂（A）と下記ホスファゼン化合物（B）とを含有する耐熱性組成物であって、前記ホスファゼン化合物（B）は、下記の化学式（1）で表される環状フェノキシホスファゼン化合物（B1）、

【化1】



《式中mは3～25の整数を示す。Phはフェニル基を示す。》である、耐熱性組成物。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 3 1 6 0 ]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 1 0 日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 大阪府大阪市北区堂島浜 2 丁目 2 番 8 号  
氏 名 東洋紡績株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000206901]

1. 変更年月日 1990年 8月21日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 大阪府大阪市中央区大手通3丁目2番27号  
氏 名 大塚化学株式会社